Ueber Anthranil und Methylanthranil.

Zur Photochemie der Nitrobenzaldehyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

(Mathematisch-naturwissenschaftl. Sektion)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Franz Elger

aus Reichenberg (Böhmen).

Begutachtet von den Herren

Prof. Dr. A. Werner.

Prof. Dr. E. Bamberger.

ZÜRICH 1903

Buchdruckerei Jean Frank

8 Waldmannstrasse 8

Ueber Anthranil und Methylanthranil.

Zur Photochemie der Nitrobenzaldehyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

(Mathematisch-naturwissenschaftl. Sektion)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Franz Elger

aus Reichenberg (Böhmen).

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. A. Werner.
Prof. Dr. E. Bamberger.

ZÜRICH 1903
Buchdruckerei Jean Frank
8 Waldmannstrasse 8

Meinen lieben Eltern

in

immerwährender Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im analytisch-chemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums in Zürich ausgeführt, wo ich auch 2 Semester als Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. *Treadwell* thätig war.

An dieser Stelle gestatte ich mir, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Eugen Bamberger

auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde für das rege Interesse und die reichliche Unterstützung, welche er mir während der Zeit geschenkt hat, meinen besten bleibenden Dank auszusprechen.

Abkürzungen.

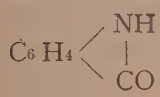
B. B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Arch. f. Ph. = Archiv für Pharmacie.
Ann. d. Ch. = Annalen der Chemie.
J. f. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.

I.

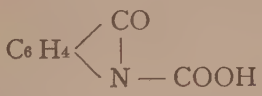
Ueber Anthranil und Methylanthranil.

Theoretischer Teil.

Bei der Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd gelang es im Jahre 1882 *Friedländer* und *Henriques* [1]) ein erstes Reduktionsprodukt zu fassen, dem sie den Namen Anthranil beilegten, weil dasselbe beim Behandeln mit Alkalien Anthranilsäure gab. Da es durch weitere Reduktion in o-Amidobenzaldehyd überging, so war bewiesen, dass es sich um ein Reduktionszwischenprodukt handelte. Es zeigte die Zusammensetzung C_7H_5NO und die Entdecker schlugen zunächst die Constitutionsformel

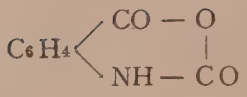


vor, worin es also als Anthranilsäureanhydrid erscheint. Zu dieser Annahme veranlasste sie das Verhalten seines Acetylproduktes, das durch Wasseraufnahme in Acetylanthranilsäure überging, in welchem mithin das Acetyl an den Stickstoff gebunden sein musste. Mit Chlorkohlensäureester gab das Anthranil eine Carbonsäure, welcher sie die Formel

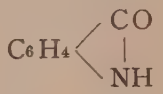


zuschrieben. Als aber dann von verschiedenen Forschern [2]) bewiesen wurde, dass diese Anthranilcarbonsäure identisch mit *Kolbes* Isatosäure sei, der die Formel

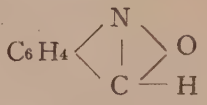
[1]) B. B. 15, 2105 (1882).
[2]) B. B. 28, 1382 (1895).



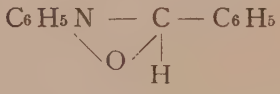
zukommt, war für die Formel



eine Hauptstütze gefallen. *Friedländer* und *Schreiber* [1]) schlugen deshalb vor, dass man das Anthranil wohl mit grösserem Recht als Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds bezeichnen kann und ihm demgemäss die Konstitutionsformel



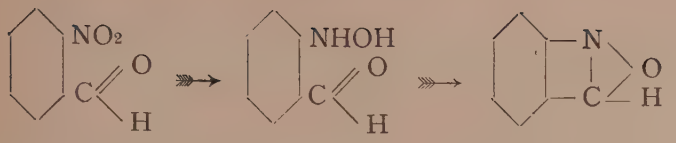
zulegen soll. Zu dieser Ansicht bewogen sie die Arbeiten Bambergers, der gezeigt hatte, dass sich Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd zu einem Produkte



verbindet. [2]) Auf Grund dieser Annahme liess sich die Bildung des Anthranils aus Orthonitrobenzaldehyd gut deuten, während sie mit Hilfe der alten Anthranilsäure anhydridformel nicht so leicht verständlich war. Orthonitrobenzaldehyd wird zunächst zu o-Hydroxylaminobenzaldehyd reduziert und dieser anhydrisiert sich zu Anthranil.

---

[1]) B. B. 28, 1382 (1895).
[2]) B. B. 27, 1556 (1894).



Diese Ansicht wurde aber nicht allgemein acceptiert, denn eine grosse Anzahl von Forschern sprach sich gegen dieselbe und zu Gunsten der Formel $C_6H_4\begin{cases}CO\\|\\NH\end{cases}$ aus, während nur *Bamberger* und *Demuth* [1]) dieselbe verteidigten.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, noch stichhaltigere Beweise für die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}N\\|\\C\end{cases}\begin{matrix}\diagup\\\diagdown\end{matrix}\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

herbeizuschaffen.

Zu ungefähr gleicher Zeit untersuchten *Buhlmann* und *Einhorn* [2]) und *Bamberger* und *Demuth* [3]) die Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil. Sie gelangten zu einem Additionsprodukte, das verschieden gedeutet wurde und zwar von ersteren als

$$C_4H_4\begin{cases}NH\\|\\C.OH.NHOH\end{cases}$$

von letzteren als

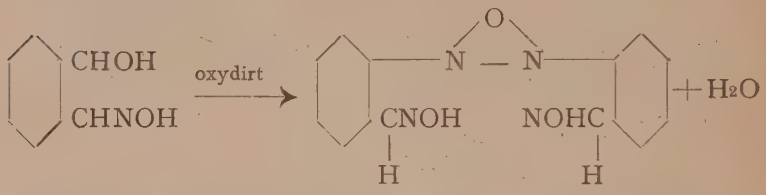
$$C_6H_4\begin{cases}NHOH\\CHNOH\end{cases}$$

---

[1]) B. B. 34, 3874, 4015 (1901). — 35, 1885 (1902). — 36, 829 (1903).
[2]) B. B. 34, 3788 (1901).
[3]) B. B. 34, 3874 (1901).

Bamberger und Demuth fanden, dass man den Körper gut durch Reduktion von o-Nitrobenzaldoxim herstellen kann und diese Darstellung zwingt zu der Annahme, dass es sich um ein o-Hydroxylaminobenzaldoxim handelt. Mit Hilfe der im praktischen Teil beschriebenen Methode gelang es, Ausbeuten bis zu 94 % von diesem Körper zu erhalten.

Als o-Hydroxylaminobenzaldoxim in Wasser suspendiert, mit Luft behandelt wurde, gab es o-Azoxybenzaldoxim.



Damit ist die Formel des Körpers eindeutig entschieden, denn dass dem Oxydationsprodukt wirklich obige Formel zukommt, beweist auch seine Entstehung aus o-Azoxybenzaldehyd [1]) mit Hydroxylamin [2]). Bei dieser Behandlung mit Luft (welche vorher durch Waschen mit NaOH und Permanganat gereinigt worden war), entstand aber auch noch Anthranil. Dadurch ist bewiesen, dass die Reaktion:

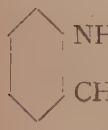
äusserst leicht zu realisieren ist und erklärt, warum bei der Einwirkung von Säuren auf o-Hydroxylaminobenzal-

[1]) Dieser ist jetzt auch aus o-Azoxybenzaldehyddiäthylacetal dargestellt und eindeutig als solcher erkannt worden. (Gefl. Privatmitteilung von Herrn Prof. Bamberger.)

[2]) Dissertation von E. W. Remmert, pag. 41. Zürich 1902.

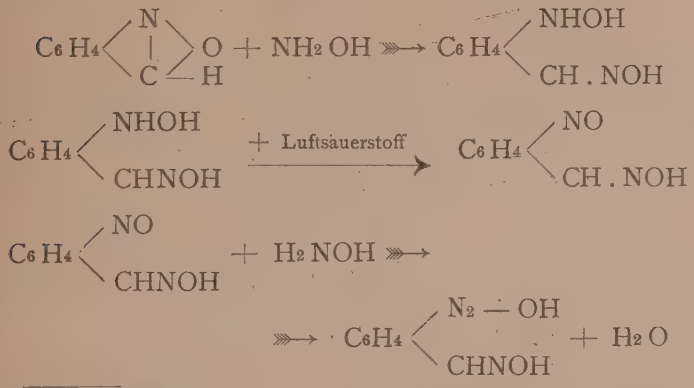
doxim lediglich Anthranil und kein p-Aminophenolderivat entsteht, was man eigentlich von einem Hydroxylaminokörper erwarten sollte. Es ist eben jedenfalls die Geschwindigkeit der oben formulierten Reaktion bedeutend grösser als die der Isomerisation

Dieses Nichtentstehen des p-Amidophenolderivats bewogen aber Buhlmann und Einhorn dazu, die Formel

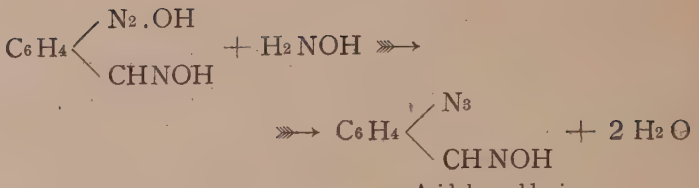


für das aus Anthranil und Hydroxylamin entstehende Produkt für unwahrscheinlich zu erklären.

Bamberger und *Demuth*[1]) fanden, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil neben andern Körpern auch o-Azidobenzaldoxim entstand. Dieses konnte sich nach folgender Gleichung gebildet haben:



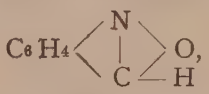
[1]) B. B. 34, 4018 (1901). Vrgl. auch Bamberger, B. B. 35, 3896 (1902).



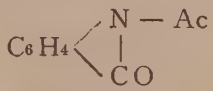
Azidobenzaldoxim.

War diese Erklärung zutreffend, so musste auch fertiges o-Hydroxylaminobenzaldoxim durch Behandeln mit Hydroxylamin und Luft o-Azidobenzaldoxim geben. Der im experimentellen Teil beschriebene Versuch bestätigte diese Annahme.

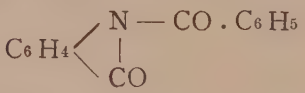
Als einen weiteren Grund gegen die Anthranilformel



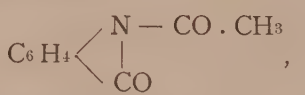
führen einige Forscher an, dass die aus Anthranil entstehenden Acylanthranile unzweifelhaft die Formel



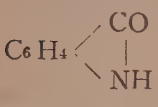
besitzen, was schon *Friedländer*[1]) nachwies. In neuerer Zeit bestätigten auch *Fiesselmann* und *Heller*[2]) und *Anschütz* und *Schmidt*[3]) die Formel des Benzoylanthranils



bezw. des Acetanthranils



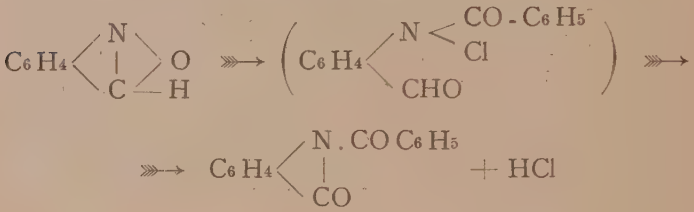
[1]) B. B. 16, 2229 (1883).
[2]) Ann. d. Chemie 324, 135 (1902).
[3]) B. B. 35, 3470 (1902).

und schlossen daraus, dass dem Anthranil die Formel:  zukomme. Nun kann aber nicht von vornherein angenommen werden, dass die Acylanthranile dem Anthranil analog konstituiert sind, denn die Benzoylierung resp. Acetylierung von Anthranil geschieht unter Umständen, welche schon vermuten lassen, dass dabei eine Atomverschiebung sehr wohl möglich ist. Es handelte sich nun darum, nachzuweisen, dass die Acylanthranile dem Anthranil nicht analog konstituiert sind. Vom Benzoylanthranil ist in der Litteratur keine Molekulargewichtsbestimmung angegeben und es wurde daher zuerst eine solche ausgeführt, um sicher zu sein, dass die Formel $C_{14}H_9NO_2$ richtig ist, was sich auch bestätigte.

Benzoyl- und Acetanthranil gehen sehr leicht durch Wasseraufnahme in Benzoyl- und Acetanthranilsäure über, auch Anthranil lässt sich zu Anthranilsäure hydratisieren. Jedoch verläuft diese Reaktion, wie durch vergleichende Versuche nachgewiesen wurde, in beiden Fällen nicht gleich, sondern es zeigte die Hydratisierung äquimolekularer Mengen Benzoyl- bezw. Acetylanthranil und Anthranil, dass sich die Acylanthranile unendlich viel leichter hydratisieren lassen als das Anthranil selbst, welchen Unterschied man doch schwer einsehen kann, wenn beiden Körperklassen dieselbe Konstitution zugeschrieben wird.

Durch vergleichende Versuche wurde auch noch festgestellt, dass bei der Benzoylierung in Pyridinlösung Anthranil viel schwerer reagiert als Anthranilsäure. Daraus geht unzweifelhaft hervor, dass das Benzoylanthranil zur Anthranilsäure in viel näherer Beziehung stehen muss, als zum Anthranil selbst.

Diese Tatsachen sprechen gegen die Annahme, Acylanthranile und Anthranil haben dieselbe Konstitution, wofür ausserdem ein experimenteller Beweis nicht vorliegt. Den Uebergang von Anthranil in Benzoylanthranil beim Erwärmen mit Benzoylchlorid erklärt *Bamberger*[1]) durch eine ringsprengende Anlagerung von Benzoylchlorid und nachherige HCl-Abspaltung:



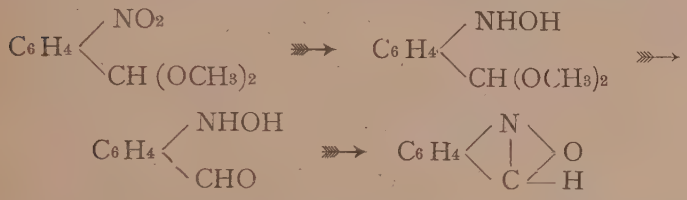
Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde versucht, die Acetale des Nitrobenzaldehyds zu reduzieren, mit dem wahrscheinlich kaum zu erreichenden Endziel, so zu o-Hydroxylaminobenzaldehyd zu gelangen. Bei dieser Gelegenheit wurde das in der Litteratur noch nicht beschriebene o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal dargestellt.

Die Reduktionen wurden zuerst mit Zinkstaub und Salmiak sowohl bei 15—20 °, als auch bei 65—70 ° versucht. Die Reduktionsprodukte verrieten durch ihre Reaktionen wohl immer die Anwesenheit von etwas Hydroxylaminoverbindung, aber keine Bemühung, um aus den erhaltenen Oelen einen festen Körper zu isolieren, führte zum Ziel. Als bei 65—70 ° reduziert wurde, entstand zur Hauptsache ein basischer Körper, wahrscheinlich o-Aminobenzaldehyddiätylacetal.

Bedeutend besser wurden die Reduktionsergebnisse bei Anwendung von amalgamiertem Aluminium.[2]) Ob-

[1]) B. B. 36, 823 (1903).
[2]) Wislicenus. Journ. f. pr. Chemie 54, 55 (1896).

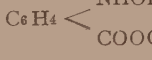
zwar es auch hier nicht gelang, den Hydroxylaminokörper zu fassen, so wurde derselbe doch durch die Reaktionen unzweifelhaft nachgewiesen, z. B. mit Fehling'scher Lösung. Wenn man die klare, wässerige Lösung dieses Reduktionsproduktes mit einer Spur Säure versetzte, so durchzog eine Wolke von entstandenem Anthranil die Flüssigkeit; es zeigte sich auch hier wieder, dass das gebildete o-Hydroxylaminobenzaldehyd im Momente des Entstehens sich sofort zu Anthranil anhydrisiert.



In Anbetracht der Möglichkeit, dass bei diesen Reduktionen die entsprechenden Azoxyacetale entstehen konnten, welche noch nicht beschrieben sind, wurden dieselben direkt dargestellt.

Als o-Nitrobenzaldehyd selbst mit Aluminiumamalgam reduziert wurde, resultierte ebenfalls ein Hydroxylaminobenzaldehyd enthaltendes Reduktionsprodukt. Auch hier versagten alle Krystallisationsmittel, an eine Isolierung war nicht zu denken und man musste sich daher mit Reaktionen begnügen. Alle typischen Hydroxylaminreaktionen gelangen.[1]) Die klare wässerige Lösung gab

[1]) Dass diese Hydroxylaminokörper kein isolierbares oder durch Reaktionen erkennbares Azohydroxyanilid geben, ist kein vereinzelter Fall. Nach einer gefl. Privatmitteilung von Herrn Prof. Bamberger gibt das reine analysirte



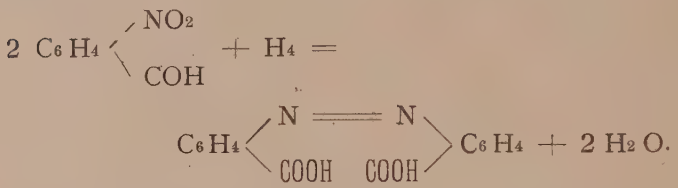
(1)
(2)

auch mit Diazoniumsalzen kein nachweisbares Azohydroxyanilid, sondern es tritt bei noch so sorgfältiger Behandlung sofort Zersetzung ein.

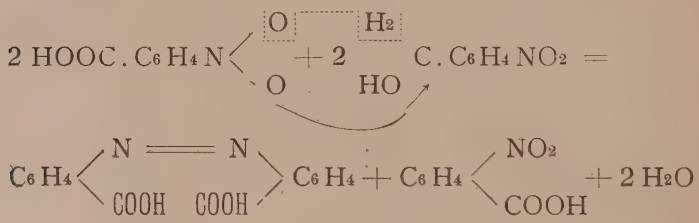
wieder beim Versetzen mit einer Spur Säure viel Anthranil.

Paradichlornitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzophenon wurden ebenfalls nach obiger Methode reduziert, doch gelang es nicht, einen Hydroxylaminkörper nachzuweisen.

Orthonitrobenzaldehyd wurde auch noch mit methylalkoholischem Natron reduziert. Dabei resultierte o-Azobenzoësäure:



Diese wurde von *J. Meyer* (B. B. 34, 4132) durch Einwirkung von conc. NaOH auf o-Nitrobenzaldehyd dargestellt und nimmt der Entdecker an, dass die primär gebildeten [1]) o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoësäure auf einander einwirken nach folgender Gleichung:

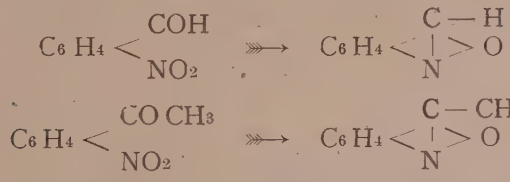


Bei der oben erwähnten Reduktion war noch die Möglichkeit vorhanden, dass primär gebildete o-Nitrobenzoësäure zu o-Azobenzoësäure reduziert worden wäre. Eine Reduktion von o-Nitrobenzoësäure mit methylalkoholischem Natron zeigte jedoch, dass dabei o Azoxy-

[1]) B. B. Friedländer und Henriques 14, 2804 (1881).

benzoësäure entsteht. Dass bei der Behandlung von o-Nitrobenzaldehyd mit methylalkoholischem Natron auch die Wirkung des Alkalis allein zur Geltung kommt, verriet die Anwesenheit von o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoësäure.

Wie eingangs erwähnt wurde, entsteht Anthranil durch gelinde Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd. Es war nun interessant, zu versuchen, ob o-Nitroacetophenon bei gemässigter Reduktion auch ein dem Anthranil analoges Reduktionsprodukt liefert. Als behufs Herstellung von o-Nitroacetophenon in der Litteratur nachgesucht wurde, fand sich, dass dieser Körper schon von *Camps* reduziert worden ist und er ein Produkt erhalten hatte, das er für o-Hydroxylaminoacetophenon [1]) und auf Grund genaueren Studiums später für o-o-Diacetohydrazobenzol [2]) hielt. [3]) Sofort bei der Beschreibung dieses Oeles würde jeder, der einmal mit Anthranil gearbeitet hat, die unverkennbare Aehnlichkeit dieser zwei Substanzen herausgelesen haben. Camps beschreibt dasselbe als leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, einen charakteristischen Geruch besitzend und von schwach basischer Natur. Dies alles, sowie die analoge Entstehung

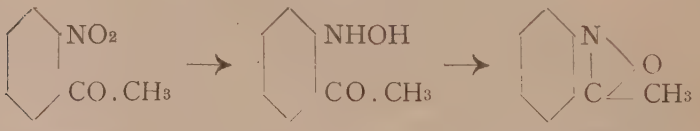


erinnerten so an Anthranil, dass es nur ein Homologes davon sein konnte.

[1]) B. B. 32, 3232 (1899).
[2]) Arch. f. Pharm. 240, 423 (1902).
[3]) Er nannte es Indigoöl.

Die Herren *Engler*[1]) und *Camps* waren so freundlich, mir das Arbeitsgebiet zu überlassen und ging ich vor allem daran, o-Nitroacetophenon darzustellen. Hiefür hat *Camps*[2]) eine vorzügliche Methode (Nitrierung von Acetophenon) ausgearbeitet, die sich sehr gut bewährte.[3])

Die Reduktion zum »Indigoöl« nach Camps mittels Zinkstaub und NH_4Cl ergab ein Oel mit den bereits vom Entdecker angegebenen Eigenschaften, dessen Geruch deutlich an denjenigen des Anthranils erinnert und das ebenso wie dieses eine Quecksilberchloriddoppelverbindung bildet, welche leicht schon durch kochendes Wasser in die Componenten zurück zerlegt werden kann. Mit Hilfe dieser Verbindung lässt sich das »Indigoöl« sehr gut reinigen und ein so erhaltenes Präparat wurde analysiert. Sowohl diese Analysenergebnisse, sowie jene von Camps selber stimmen besser zur Formel C_8H_7NO als wie auf $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (o-o-Diacetohydrazobenzol). Entscheidend war hier eine Molekulargewichtsbestimmung, welche dann auch zeigte, dass die Formel C_8H_7NO richtig ist und dass das Camps'sche »Indigoöl« Methylanthranil ist. Die Bildung desselben aus o-Nitroacetophenon ist leicht zu formulieren:



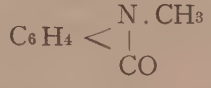
Methylanthranil

[1]) In dessen Laboratorium die Camps'sche Arbeit ausgeführt wurde

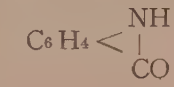
[2]) Arch. f. Pharm. 240, 5 (1902).

[3]) Das so erhaltene o-Nitroacetophenon enthält immer ca. 10 % Metaverbindung, welche bei der Reduktion teilweise in Metaazoxyacetophenon übergeht. Letzteres wurde auch rein dargestellt durch Oxydation von m-Hydroxylaminoacetophenon mit Luft.

Da Methylanthranil in allen Beziehungen dem Anthranil täuschend ähnlich ist, so darf wohl geschlossen werden, dass es eine dem Anthranil gleiche Constitution hat und da Methylanthranil auf Grund seiner Entstehung nie die Formel



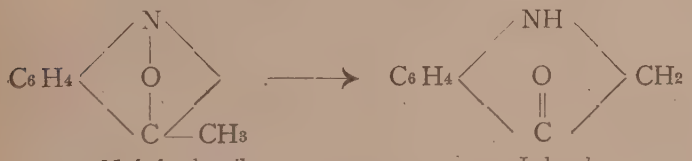
haben kann, so wird auch dem Anthranil kaum die Formel



zukommen können.

Camps [1]) hat gefunden, dass Methylanthranil als Zwischenphase bei der ältesten künstlichen Indigosynthese auftritt. Diese wurde von *Engler* und *Emmerling* [2]) entdeckt, welche o-Nitroacetophenon, Zinkstaub und Natronkalk erhitzten. Hiebei bildet sich [1]) Methylanthranil und und dieses geht bei stärkerer Erhitzung in Indigo über [1]).

Als der Versuch, Methylanthranil durch Ueberhitzen in Indigo zu verwandeln, wiederholt wurde, gelang es dabei auch Indoxyl nachzuweisen, welches zuerst entsteht und dann durch nachfolgende Oxydation in den Farbstoff übergeht. Das Methylanthranil erleidet also bei dieser hohen Temperatur eine durch folgende Formeln wiederzugebende Umlagerung: [3])



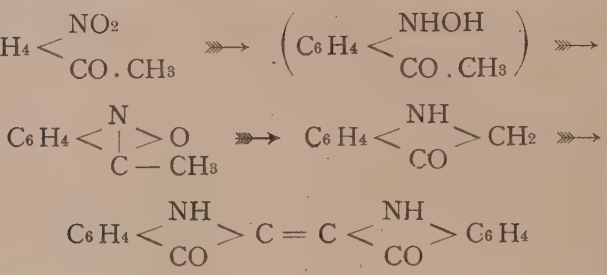
Methylanthranil Indoxyl

[1]) Arch. f. Pharm. 240, 423 (1902).

[2]) B. B. 3, 825 (1870), B. B. 28, 309 (1895).

[3]) Die Umlagerung erfolgt erst bei sehr hoher Temperatur. Durch schmelzendes Kali oder Natriumamid ist dieselbe nicht zu bewirken.

Durch diese Tatsache ist jetzt die Engler-Emmerling'sche Indigosynthese in ihren einzelnen Phasen vollkommen aufgeklärt. Das Orthonitroacetophenon wird zunächst zum o-Hydroxylaminoacetophenon oder dessen Anhydrid, dem Methylanthranil reduziert. Dieses lagert sich unter dem Einfluss erhöhter Temperatur in Indoxyl um und letzteres geht durch Ueberhitzung in Indigo über:



Dass Methylanthranil das Anhydrid vom o-Hydroxylaminoacetophenon ist, beweisen folgende Versuche:

Wislicenus[1]) hat o-Nitroacetophenon mit amalgamiertem Aluminium behandelt und dabei ein Oel erhalten, das alle typischen Hydroxxlaminoreaktionen zeigte und beim Erhitzen Wasser abspaltete. Eine Wiederholung des Versuchs bestätigte dies und es konnte auch festgestellt werden, dass, wenn man die wässerige Lösung des o-Hydroxylaminoacetophenons nur mit einer Spur Säure versetzt, sich sofort reichlich Methylanthranil bildet.

Anthranil wurde von *Bamberger* und *Demuth*[2]) durch Oxydation von o-Aminobenzaldehyd mit Sulfomonopersäure erhalten. Unterwirft man o-Aminoacetophenon der Einwirkung desselben Oxydationsmittels, so resul-

[1]) Journ. f. pr. Chemie 54, 58 (1896).
[2]) B. B. 36, 829 (1903).

tiert in verhältnismässig sehr guter Ausbeute Methylanthranil. Auch hier tritt wieder das ganz analoge Verhalten von Anthranil und Methylanthranil hervor. Bei der Oxydation von o-Aminobenzaldehyd entsteht auch o-Formylaminophenol [1]), bei der Oxydation von o Nitroacetphenon konnte kein o-Acetylaminophenol beobachtet werden.

Zur näheren Untersuchung des Methylanthranils war eine gute Darstellungsart desselben notwendig. Die Zinkstaubmethode bietet doch zuviel Unannehmlichkeiten und es zeigte sich, dass die Reduktion mit Zinn und Eisessig [2]) sehr gute Resultate lieferte.

Camps beobachtete, dass sich Methylanthranil unter der Einwirkung von Natriumnitrit und conc. HCl in Krystalle vom F. P. 101—102 ° umwandeln lässt. Er bezeichnete den Körper auf Grund einer »vorläufigen Stickstoffbestimmung« mit allem Vorbehalt als Diacetoazoxybenzol $C_{16}H_{14}N_2O_3$ oder als Nitrosoacetophenon $C_8H_7NO_2$. Diese Annahme erwies sich als unzutreffend, denn der entstandene Körper enthält 34,8 % Cl und nicht 9,25 % sondern 6,86 % Stickstoff. Er besitzt die Formel $C_8H_7NOCl_2$ und ist aus dem Methylanthranil und der salpetrigen Säure unter Mitbeteiligung der Salzsäure nach folgender Gleichung entstanden:

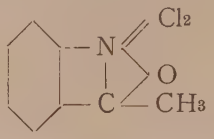
$$C_8H_7NO + 2\,HNO_2 + 2\,HCl = C_8H_7NOCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NO$$

Es war daher zu erwarten, dass man zu demselben Körper gelangen kann, wenn in die Lösung von Methyl-

[1]) Bamberger, B. B. 36, 2042 (1903).

[2]) Diese Methode ist der Friedländer'schen Anthranildarstellung nachgebildet.

anthranil in conc. HCl Chlorgas eingeleitet wird. Es scheiden sich dabei Krystalle des Körpers $C_8H_7NOCl_2$ aus, während in Lösung das gleich zu besprechende Monochlormethylanthranil bleibt. Dem Körper $C_8H_7NOCl_2$ kommt jedenfalls die Constitution:



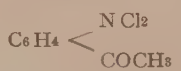
zu,[1]) denn in essigsaurer Lösung oxydiert er Jodkalium zu Jod, und er lässt sich leicht in einen Körper C_8H_6NOCl überführen, der dem Methylanthranil sehr ähnlich ist und sich als Monochlormethylanthranil erwies:

Monochlormethylanthranil

Diese Reaktion ist analog der von *Bamberger* und *Lorenzen*[2]) aufgefundenen Isomerisation von N-chlorierten Benzimidazolen:

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit und HCl auf Methylanthranil entsteht neben den ausfallenden Krystallen von Methylanthranildichlorid noch eine zweite

[1]) Möglich wäre auch die Formel



doch erscheint dieselbe weniger wahrscheinlich, da es noch nicht gelang, von dem Körper ein Hydrazon darzustellen.

[2]) Ann. d. Chem. **273**, 290.

Verbindung, die in der Salzsäure gelöst bleibt und die von Camps übersehen wurde. Sie ist das Diazoniumsalz von Orthoaminoacetophenon $C_6H_4\begin{cases}N_2Cl\\CO\,CH_3\end{cases}$ und konnte leicht in Form eines Azofarbstoffes (mit β-Naphtol) zur Abscheidung gebracht werden. Als reines o-Aminoacetophenon diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt wurde, entstand genau derselbe Farbstoff. Auch durch Verkochen zum o-Oxyacetophenon wurde das Diazoniumsalz charakterisiert. Die Bildung desselben aus Methylanthranil lässt sich sehr gut erklären. Die salpetrige Säure öffnet ebenso wie Hydroxylamin [1]) den Anthranilring unter Bildung eines Arylhydroxylamins

$$C_6H_4\begin{cases}C-CH_3\\|\\N\end{cases}\!\!>O \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\,CH_3\\NH\,OH\end{cases}$$

und dieses verwandelte sich — in Uebereinstimmung mit gemachten Erfahrungen [2]) — unter der weitern Einwirkung von salpetriger Säure zunächst in ein Nitrosamin und dann in ein Diazoniumsalz:

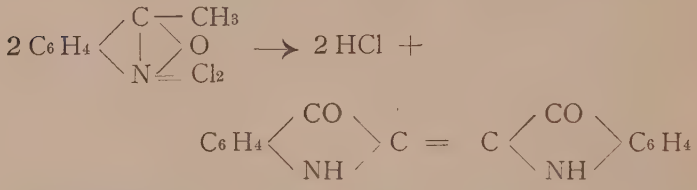
$$C_6H_4\begin{cases}NHOH\\CO\,.\,CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}N(NO)\,OH\\CO\,.\,CH_3\end{cases} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_4\begin{cases}N_2\,.\,NO_3\\CO\,.\,CH_3\end{cases}$$

Wenn man Methylanthranildichlorid ($C_8H_7NOCl_2$) mit Wasser erhitzt, »so schmilzt es darin, und alsbald beginnt sich sehr fein verteilter Indigo in der Flüssig-

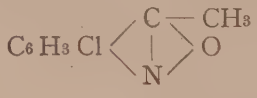
[1]) Bamberger und Demuth, B. B. 34, 4015 (1901).
[2]) Bamberger, B. B. 31, 574 (1898).

keit niederzuschlagen. Mit den Wasserdämpfen entweicht ein eigentümlicher Geruch, und beim Erkalten krystallisieren feine haarförmige Nadeln, die noch nicht untersucht sind.« So beobachtete Camps und bei einer Wiederholung des Versuchs wurde dasselbe wahrgenommen. Die nähere Untersuchung zeigte aber, dass der sich niederschlagende Körper, welcher im Momente des Entstehens Indigo täuschend ähnlich sieht, eine amorphe grünschwarze Säure ist, die in keine krystallisierbare Form zu bringen war. Die Entstehung von Indigo aus dem Methylanthranildichlorid wäre gar nicht so unwahrscheinlich und könnte im Sinne der Gleichung:



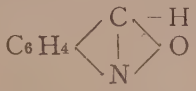
wohl stattfinden; es gelang aber nicht, auch nur die Spur von Indigo nachzuweisen.

Die feinen »haarförmigen Nadeln« von Camps erwiesen sich als Monochlormethylanthranil



dessen Entstehungsweise bereits oben erklärt worden ist. Dass es dem Methylanthranil sehr ähnlich ist, wurde schon erwähnt, es gibt auch mit Sublimat eine analog zusammengesetzte Doppelverbindung.

Neuestens hat *Schmidt*[1]) das Anthranil auf physikalisch-chemischem Wege untersucht und sein Resultat besser mit der alten Anthranilsäureanhydridformel übereinstimmend gefunden. Die in dieser Arbeit ausgeführten Versuche zeigen jedoch deutlich, dass sich bei den untersuchten Reaktionen das Anthranil so verhält, dass ihm zweifellos die Konstitutionsformel



zukommen muss. Dass auch das ganze übrige chemische Verhalten in gutem Einklange mit der eben genannten Formel steht, hat *Bamberger*[2]) bereits gezeigt.

[1]) B. B. 35, 3471 (1902) und B. B. 36 (1903).
[2]) B. B. 36, 819 (1903).

Experimenteller Teil.

Darstellung von o-Hydroxylaminobenzaldoxim durch Reduktion von o-Nitrobenzaldoxim in ätherischer Lösung.

7,5 gr o-Nitrobenzaldoxim (F. P. 99—100°) wurden in 150 ccm Aether gelöst, dann eine Lösung von 4,5 gr NH_4Cl in 300 ccm H_2O hinzugefügt und im dickwandigen Rundkolben in Eiswasser gestellt, bis die Temperatur ca. 12° war. Nun wurden unter kräftigem Schütteln 13 gr Zinkstaub in 7 Portionen, im Verlaufe von 7′ eingetragen. Die Temperatur wurde durch zeitweises Eintauchen in das Kühlwasser constant zwischen 14—15° gehalten und bei dieser Temperatur wurde auch dann noch 13′ weitergeschüttelt. Es wurde abgenutscht und der Zinkstaub gut mit Aether nachgewaschen. Das Filtrat wurde noch erschöpfend ausgeäthert und die Aether mit Na_2SO_4 getrocknet, dann wurde derselbe bis auf 20—30 ccm abdestilliert und hierauf ungefähr das gleiche Volumen Benzol zugesetzt. Es fällt reines o-Hydroxylaminobenzaldoxim [1]) aus, welches abgenutscht und mit Benzol nachgewaschen 3 gr (F. P. 120°) wog. Durch den weiteren Bezolzusatz fällt

[1]) Bamberger und Demuth. B. B. 34, 3874 (1901).

noch ein kleiner Teil (0,3 gr) reines Produkt aus. Die Mutterlaugen wurde verdunsten gelassen und es hinterblieb 3,6 gr gelblicher Rückstand. Dieser wurde aus Benzol umkrystallisiert und kamen 0,9 gr eines Produktes vom F. P. 115° heraus; bei nochmaliger Krystallisation desselben aus Benzol resultierten 0,65 gr reines o-Hydroxylaminobenzaldoxim (F. P. 119—20°). Die Mutterlaugen wurden im Vacuum eingedampft und der Rückstand R, welcher bei 93° schmolz, enthielt nur mehr minimale Mengen von Hydroxylamin, was durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung zu erkennen war. Ein Teil mit verdünnter HCl versetzt, gab nach dem Diazotieren mit α-Naphtol keine Kupplung. Es ist also bei dieser Reductionsart kein o-Amidobenzaldoxim entstanden, auch konnte während der ganzen Operationen kein Anthranilgeruch wahrgenommen werden. Der Rückstand R wurde mit wenig Alkohol aufgenommen und hinterblieb eine ganz geringe Menge eines bei 185—190° schmelzenden Körpers; es dürfte dies wahrscheinlich nicht ganz reines o-Azoxybenzaldoxim sein. Der Alkohol wurde etwas verjagt und es krystallisierten 2,1 gr reines unverändertes o-Nitrobenzaldoxim (F. P. 99—100°) aus. Die Mutterlauge gab beim Fällen mit H_2O noch 0,6 gr o-Nitrobenzaldoxim vom F. P. 98—99° und durch Ausäthern konnten noch 0,21 gr gewonnen werden.

Aus 7,5 gr o-Nitrobenzaldoxim wurden 2,91 gr unverändert zurückgewonnen, also gaben 4,59 gr des Nitrokörpers 3,95 gr o-Hydroxylaminobenzaldoxim, das entspricht 94 % der theoretischen Ausbeute.

Verhalten von o-Hydroxylaminobenzaldoxim gegen Luft und Wasser.

2 gr reinstes o-Hydroxylaminobenzaldoxim wurden in 40 ccm destilliertem Wasser suspendiert und während 10 Wochen bei Zimmertemperatur und Lichtabschluss Luft durchgeleitet, welche vorher mit Permanganat und KOH gereinigt wurde. Die anfangs weisse Suspension färbt sich bald gelblich und es wird Anthranil von der Luft mitgenommen, welches in 2 vorgelegten Waschflaschen, die mit $HgCl_2$-Lösung beschickt waren, aufgefangen wurde. Nach 9 Wochen reducierte das in der Flüssigkeit Suspendierte noch immer Fehling'sche Lösung, nach 10 Wochen war keine deutliche Reduction mehr wahrzunehmen.

Es wurde abfiltriert: Rückstand A. Filtrat F. Das in den Waschflaschen mit Sublimatlösung ausgefallene Anthranilsublimat wurde ebenfalls abfiltriert. Rückstand *H*, Filtrat *Hf*.

Rückstand A bestand aus rotbraunen Kryställchen, (1,1 gr.) welche bei 138° anfingen zu sintern und bei ca. 160° unscharf schmolzen. Sie wurden mit verdünnter Salzsäure verrieben. Rückstand A_1, Filtrat F_1.

Rückstand A_1 wog 1,05 gr. und zeigte den F. P. 198°. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und es resultierte dann 0,96 gr reines o-Azoxybenzaldoxim in schwach gelblichen Nadeln vom konst. F. P. 210—211°.

Filtrat F_1 wurde mit Natriumacetatlösung gefällt. Es entsteht eine Trübung neben einer harzigen Ausscheidung. Nach dem Ausschütteln mit Aether hinterliess dieser beim Abdestillieren ein rotgelbes Harz. Das-

selbe wurde mit verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht und es schieden sich nach dem Abfiltrieren weisse Nädelchen ab. Die Menge war sehr gering; der F. P. lag bei 134° und es wurde konstatiert, dass sich der Körper glatt in verdünnter H Cl löst und auf Zusatz von Natriumacetat wieder ausfällt. Es liegt also zweifellos o-Amidobenzaldoxim vor.

Filtrat F wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess 0,3 gr gelber Krystalle, die bei 179° schmolzen. Aus Alkohol umkrystallisiert resultierte daraus 0,24 gr reines Orthoazoxybenzaldoxim. F. P. 210°.

Rückstand H. 0,82 gr weisse Krystalle vom F. P. 174°. Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurden 0,78 gr reines $C_7 H_5 NO + Hg Cl_2$ vom F. P. 178° erhalten, dieses entspricht 0,24 gr Anthranil.

Filtrat Hf wurde mit K Cl versetzt und die Hälfte seines Volumens abdestilliert. Das Destillat roch nach Anthranil, wurde ausgeäthert und auf diese Weise noch 0,11 gr Anthranil gewonnen. Zur genauen Bestimmung wurde es in das oben erwähnte Anthranilsublimat überführt.

Aus 2 gr. o-Hydroxylaminobenzaldoxim resultierten:

1,2 gr Orthoazoxybenzaldoxim
0,35 gr Anthranil
wenig o-Amidobenzaldoxim.

Bildung von o-Azidobenzaldoxim aus o-Hydroxylaminobenzaldoxim, Hydroxylamin und Luft.

3 gr. reines o-Hydroxylaminobenzaldoxim (120° F. P.) wurden mit 20 ccm H_2O verrieben, dazu eine Lösung von 5,5 gr salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.) in 25 ccm H_2O und die entsprechende Menge Natronhydrat (3,15 gr)

in 25 ccm H_2O gegeben. Unter öfterem Umschütteln und Lichtabschluss blieb dieses Gemisch 2 Wochen stehen. Jeden zweiten Tag wurde wieder Luft durchgeleitet. Nach nochmaligem Zusatz von 2,25 gr NH_2 OH HCl und 1,57 gr Na OH blieb es noch 2 Wochen stehen, und dann wurden die festen Partien von den flüssigen durch Absaugen getrennt. Rückstand *A*, Filtrat *F*.

Rückstand A, 2,5 gr schmolz bei 112—115° während er schon bei 90° zu sintern begann. Er reduzierte Fehling'sche Lösung noch ganz schwach. Nun wurde mit wenig verdünnter Salzsäure verrieben, dann abgesaugt und das auf dem Filter Verbleibende nochmals mit Salzsäure verrieben und wieder abgenutscht. Rückstand A_2, Filtrat *N*, mit der ersten salzsauren Lösung vereinigt.

Rückstand A_2, 0,9 gr schmolz bei ca. 70° und hinterliess beim Ausziehen mit heissem Wasser einen Rückstand A_3. Aus der wässerigen Lösung schieden sich beim Erkalten wollige Nadeln (0,4 gr) vom F. P. 100° aus. Bei nochmaliger Extraction derselben mit wenig warmen Benzol blieb ein geringer Rückstand von o-Azoxybenzaldoxim und aus dem erkalteten Benzol krystallisierte reines o-Azidobenzaldoxim vom F. P. 103°.[1]) Es konnten 0,31 gr gewonnen werden.

Zu seiner genauen Identifizierung wurde es mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei der charakteristische Azidoaldehydgeruch auftrat. Das übergehende Destillat enthielt Oeltropfen, die im Eisschrank erstarrten. Dieser Azidoaldehyd hatte den richtigen F. P. 37°,[2]) auch gab er das Paranitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 190°.[3])

[1]) Bamberger und Demuth, B. B. 34, 1336 (1901).
[2]) a. s. O. 1330
[3]) a. s. O. 1335.

Rückstand A_3 bestand der Hauptsache nach aus o-Azoxybenzaldoxim, wie eine Krystallisation aus Alkohol zeigte.

Filtrat N roch nach Anthranil und setzt beim Stehenlassen Krystallflocken K ab. Davon wurde abgesaugt und das Filtrat mit Kaliumacetatlösung gefällt. Der erhaltene Niederschlag, sowie das aus seinem Filtrat mit Aether extrahierbare erwies sich als o-Amidobenzaldoxim. Rein isoliert 1,23 gr vom F. P. 135—136 °.

Die *Krystallflocken K* erwiesen sich nicht als o-Azoxybenzaldoxim, da sie in Alkohol leicht löslich waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei ca. 70 °, doch war ihre Menge zum Umkrystallisieren zu gering.

Filtrat F wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Abdestillieren 0,4 gr eines Rückstandes der Fehling'sche Lösung schwach reduzierte. Nach dem Verreiben mit verdünnter HCl hinterblieb 0,1 gr Rückstand vom F. P. 60 °. Dass derselbe noch Azidobenzaldoxim enthielt, ergab sich daraus, dass beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 der Azidoaldehydgeruch auftrat. Das salzsaure Filtrat gab mit Kaliumacetat eine Fällung von Amidobenzaldoxim.

Aus 3 gr o-Hydroxylaminobenzaldoxim rein isoliert:

0,31 gr o-Azidobenzaldoxim
1,23 gr o-Amidobenzaldoxim
wenig o-Azoxybenzaldoxim.

Molekulargewichtsbestimmung von Benzoylanthranil.

Das zur Molekulargewichtsbestimmung verwendete Benzoylanthranil wurde nach *Fiesselmann* und *Heller* [1]) dargestellt. 10 gr Anthranilsäure (techn. Product F. P.

[1]) Ann. d. Chem. 324, 135 (1902).

143 °) wurden in 30 gr Pyridin gelöst und dazu unter Eiskühlung und Schütteln im Verlaufe von einer Viertelstunde 12 gr Benzoylchlorid zutropfen gelassen. Dann wurde bei Zimmertemperatur $^3/_4$ Stdn. weitergeschüttelt, hierauf der ausgeschiedene Brei abgenutscht und durch Nachwaschen mit Wasser von mitausgefallenem salzsaurem Pyridin gereinigt. Krystalle *A*, Filtrat *F*.

Krystalle A wurden mit verdünnter Sodalösung verrieben und dann wieder abgenutscht und getrocknet. (3,8 gr vom F. P. 119—121 °). Sie wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und gaben 3,3 gr Benzoylanthranil vom F. P. 122—123 °. Ein nochmaliger Krystallisationsversuch aus Benzol und Ligroïn zeigte die Constanz des Schmelzpunktes.

Filtrat F. Durch das Verdünnen mit dem Waschwasser von A fiel wieder ein Teil aus, der wie A behandelt wurde, nur waren zu seiner Reinigung 2 Krystallisationen aus absolutem Alkohol notwendig. Es resultierten noch 2,5 gr. und eine dritte Fällung gab 1,4 gr reines Benzoylanthranil. Die letzten Mutterlaugen wurden nicht weiter verarbeitet. Aus 10 gr Anthranilsäure wurden also 7,2 gr reines Benzoylanthranil erhalten.

Molekulargewichtsbestimmung nach Methode Lehner:

Lösungsmittel Aceton, K = 16,7:

I. g = 0,3732 gr Substanz, G = 17,94 gr, △ = 0,173 °
M = 201 berechnet 223

II. g = 0,3852 gr, G = 25,40 gr, △ = 0,169 °
M = 209, berechnet 223

Lösungsmittel Chloroform, K = 36,6:

III. g = 0,4019 gr, G = 24,04 △ = 0,290 °,
M = 211, berechnet 223 (C_{14} H_9 NO_2).

Vergleichende Beobachtung des Verhaltens von Anthranil und Benzoyanthranil gegenüber verd. Alkohol.

1 gr Anthranil (A) und 1,873 gr Benzoyanthranil (B) wurden in je einem Erlenmeyer mit 20 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol übergossen und mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dem Wasserbade 45' lang erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden sie mit je 10 ccm doppeltnormaler Na OH versetzt und gleichzeitig erschöpfend ausgeäthert. Aether *Aa* und *Ba*. Dann wurden beide mit Eisessig eben angesäuert und wieder erschöpfend ausgeäthert. Aether *As* und *Bs*.

Anthranil: Der alkalische Aether Aa wurde nach dem Trocknen mit aufgesetzter Colonne abdestilliert bis auf einen Rest, welcher verdunstet wurde. Es hinterblieben 0,92 gr eines nach Anthranil riechenden Oels. Um zu sehen ob dies reines Anthranil sei, wurde es im Wasserdampfstrome destilliert; es hinterblieb kein Rückstand. Durch Ausäthern des Destillates wurden 0,87 gr Anthranil wiedergewonnen. Der saure Aether As gab beim Abdestillieren einen ganz geringen Rückstand, der in Na OH teilweise löslich war, mit Kupferacetat aber keine deutliche Reaktion gab (Anthranilsäure??).

Benzoylanthranil: Der erste Aether Ba gab einen Rückstand von 0,9 gr. gelblich-weissen Krystallen, die bei 121° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden daraus 0,83 gr reines Benzoylanthranil vom F. P. 123° erhalten.

Der Aether Bs gab 1,03 gr weisser Krystalle deren F. P. zu 175° gefunden wurde. Aus verdünntem Alko-

hol umkrystallisiert resultierten 0,98 gr reine Benzoylanthranilsäure vom F. P. 177—178 ° (const.) [1])

Es wurden bei ganz gleichen Bedingungen erhalten:
Aus 1 gr. Anthranil 0,92 gr unverändert.
Aus 1,873 gr Benzoylanthranil 0,9 gr unverändert und 1,03 gr Benzoylanthranilsäure.

Vergleichende Beobachtung des Verhaltens von Anthranil und Acetanthranil gegenüber Wasser.

1 gr Anthranil (A) und 1,252 gr Acetanthranil (B) (vom F. P. 80 °) wurden mit je 30 ccm H_2O auf dem Wasserbade (Rückflusskühler) 20 ' lang erwärmt. Das Acetanthranil ging dabei nicht in Lösung, sondern die anfangs schwach gelblichen Krystalle wurden nur ganz weiss. Nach dem Abkühlen wurden beide Proben mit 10 ccm doppeltnormaler Na OH versetzt und sofort ausgeäthert. (Die aus dem Acetanthranil entstandene Acetanthranilsäure löste sich beim Zusatz der Na OH). Aether *Aa* und *Ba*.

Hierauf wurde mit Eisessig eben angesäuert und wieder ausgeäthert. Aether *As* und *Bs*.

Anthranil: Der Aether Aa gab 0,94 gr Anthranil, welches wie beim vorhergehenden Versuch auf seine Reinheit geprüft wurde; es hinterliess bei der Destillation im Wasserdampfstrome keinen Rückstand und dem Destillat konnten durch Aether 0,89 gr. Anthranil entzogen werden.

Der Aether As hinterliess keinen Rückstand.

---

[1]) Bamberger und Sternitzki: B. B. 26—1304 (1893).

Acetanthranil: Der Aether Ba gab keinen Rückstand. Aether Bs hinterliess 1,30 gr. weisser Krystalle vom F. P. 179 °. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnten 1,23 gr reine Acetanthranilsäure (F. P. 185 °) [1]) gewonnen werden.

Es wurden bei ganz gleichen Bedingungen erhalten:
Aus 1 gr Anthranil 0,94 gr unverändert.
Aus 1,252 gr Acetanthranil 1,30 gr Acetanthranilsäure.

Benzoylierung von Anthranilsäure.

2 gr Anthranilsäure (F. P. 144 °) wurden in 6 gr Pyridin gelöst und dazu unter Eiskühlung und gutem Rühren 2,2 gr (1 Mol.) Benzoylchlorid zutropfen gelassen. Es scheiden sich bald Krystalle aus, deren Menge stetig zunimmt, bis die ganze Masse zu einem Brei erstarrt. Dieser wurde gut verrührt und 1 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit etwa 25 ccm H_2O verdünnt und abgesaugt. Krystalle *K*. Filtrat *F*.

Krystalle K wurden mit H_2O gewaschen, dann mit verd. Sodalösung verrieben und wieder abgesaugt. Krystalle K_1, Sodalösung L_1.

Krystalle K_1 1,7 gr gaben beim nochmaligen Verreiben mit Sodalösung nichts mehr an dieselbe ab, sie schmolzen bei 122—123 °; durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der F. P. auf 123—124 ° und blieb constant. (Benzoylanthranil).

Filtrat F wurde mit verdünnter Salzsäure übersäuert; es fällt ein Niederschlag aus, welcher nach dem Ab-

[1]) Döbner und Miller, B. B. 15—3077.

nutschen (Mutterlauge M) mit Sodalösung verrieben wurde und bis auf einen geringen Rückstand *R* in Lösung (Sodalösung L_2) ging.

Der *Rückstand R* (0,05 gr) erwies sich durch den Schmelzpunkt 122 °, der durch Krystallisation aus Alkohol auf 123—124 ° stieg und in Mischung mit einem Typ gleich blieb, als Benzoylanthranil.

Die *Mutterlauge M* wurde ausgeäthert (Aetherrückstand A_1) hierauf mit NaOH die Mineralsäure etwas abgestumpft und nach dem Versetzen mit Kaliumacetatlösung wieder ausgeäthert. Der blau fluoreszierende Aether hinterliess als Rückstand eine rotbraune, stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Die Essigsäure wurde auf dem Wasserbade verjagt und das zurückbleibende rote Harz mit heissem Wasser ausgezogen. Der wässerige Auszug wurde ausgeäthert und es hinterblieben beim Abdestillieren des Aethers 0,2 gr weisser Krystalle vom F. P. 141 °. Durch Krystallisation aus Wasser stieg derselbe auf 143—144 ° und blieb in Mischung mit reiner Anthranilsäure gleich. Auch durch das Kupfersalz wurde die Anthranilsäure identifiziert.

Sodalösung L_1 und L_2 wurden vereinigt und mit verdünnter Salzsäure übersäuert; es entsteht ein Niederschlag K_2. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert (Aetherrückstand A_2), hierauf mit Kaliumacetat versetzt und mit Kupferacetat auf Anthranilsäure geprüft; es entstand kein Niederschlag. Eine Probe wurde ausgeäthert; der Aether fluoreszierte nicht und hinterliess keinen merklichen Rückstand.

Niederschlag K_2 bestand aus weissen Krystallen (1,05 g), welche den Schmelzpunkt 140—145 ° zeigten.

Aetherrückstand A_1 (0,25 g), weisse Krystalle vom F. P. 136—140°; dieselben sind gänzlich in verdünnter Natronlauge löslich.

Aetherrückstand A_2 (0,15 g), weisse Krystalle vom F. P. 138—141°.

K_2, A_1 und A_2 wurden vereinigt und mit wenig Chloroform verrieben. Rückstand R_2, Lösung L_3.

Rückstand R_2 (1,1 gr) schmolz bei 170—172°. Der Schmelzpunkt stieg beim Krystallisieren aus verdünntem Alkohol auf 177—178° und blieb in Mischung mit Benzoylanthranilsäure gleich.

Lösung L_3 gab beim Verdunsten 0,38 g weisser Krystalle vom F. P. 118—120°, dieser stieg nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 122°. Wie ein direkter Vergleich mit einem Typ zeigte, handelte es sich um Benzoësäure.

Aus 2 gr Anthranilsäure und 2,2 g Benzoylchlorid wurden somit erhalten:

1,75 gr Benzoylanthranil
1,1 gr Benzoylanthranilsäure
0,38 gr Benzoësäure
0,2 gr unveränderte Anthranilsäure.

Benzoylierung von Anthranil.

1,73 gr Anthranil wurden in 6 gr Pyridin gelöst und 2,2 gr Benzoylchlorid langsam zutropfen gelassen. Dies geschah unter kräftigem Schütteln und Eiskühlung im Verlaufe von 12 Minuten. Dann wurde 2 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf mit verdünnter Salzsäure übersäuert und ausgeäthert. Aether *A*. Mutterlauge *M*.

Aether A wurde mit Sodalösung ½ h geschüttelt (Sodalösung L), dann ½ h mit ½ n Na OH (Natronlösung N).

Während die Sodalösung sich schwach gelblich färbte, wurde die Natronlösung rotbraun.

Der so behandelte Aether A wurde nach dem Trocknen abdestilliert und hinterliess 2,2 gr rotes Oel, das nach Anthranil roch. Es wurde im Wasserdampfstrome fractioniert destilliert. Rückstand *R*. Destillate D_1, D_2, D_3.

Destillat D_1 wurde ausgeäthert und der Aetherrückstand bestand aus 1,16 g Anthranil. (Dass es sich um reines Anthranil handelte, wurde festgestellt, da das Oel unter denselben Bedingungen wie 1,16 gr reines Anthranil, mit conc. alkoholischer Sublimatlösung versetzt genau gleich viel Quecksilbersalz vom selben Schmelzpunkte gab.)

Die *Destillate* D_2 und D_3 enthielten Flocken, welche abfiltriert wurden. Krystallflocken *K*, Mutterlauge *F*.

Flocken K (0,17 gr) erwiesen sich als reines Benzoylanthranil. Mit verdünnter Na OH verrieben, gaben sie nichts an dieselbe ab und schmolzen constant bei 123 bis 124 °.

Mutterlauge F wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess 0,22 gr gelbe, etwas klebrige Krystalle, die nach Anthranil rochen. Sie wurden auf Thon verstrichen. Nach dem Trocknen liessen sich vom Thon 0,19 gr Krystalle entfernen, die bei 123 ° schmolzen. Mit verdünnter Na OH verrieben, hinterblieben 0,14 gr Krystalle vom F. P. 123—24 °, die sich beim Umkrystallisieren

aus Alkohol konstant erwiesen. Die Natronlösung gab beim Ansäuern eine schwache Trübung.

Rückstand R: Der flüssige Anteil R_F wurde abgegossen und hinterblieb im Kolben R_u.

R_F wurde ausgeäthert und als Aetherrückstand ergab sich 0,22 gr mit Harz vermengte Krystalle, welche mit verdünnter Natronlauge gewaschen wurden (Natronlösung N_2). Es hinterblieb 0,08 gr harziger Rückstand, der wahrscheinlich, wenigstens zum Teil aus Benzoylanthranil bestehen konnte. Um dies nachzuweisen wurde er mit verdünnter Na OH gekocht und so in Benzoylanthranilsäure verwandelt; es wurde nun mit verdünnter HCl gefällt. Die klebrige Ausscheidung wurde in heissem Wasser gelöst, durch Nassfilter filtriert, und im Filtrat krystallisierte Benzoylanthranilsäure vom F. P. 170°; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg derselbe auf 177°.

Aus der *Natronlösung* N_2 fielen beim Ansäuern mit Salzsäure 0,11 g halbschmierige Krystalle. Mit Chloroform verrieben, blieben 0,06 gr unlöslich. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 168° und beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erwies sich derselbe bei 177—178° als constant. Es lag also Benzoylanthranilsäure vor, die bei der Wasserdampfdestillation aus Benzoylanthranil entstanden ist (siehe folgenden Versuch). Die Chloroformlösung hinterliess 0,04 gr schmierige Masse. Sie wurde mit heissem Wasser behandelt, durch Nassfilter filtriert und im Filtrat krystallisierte ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 120°. Es war zu wenig zum Umkrystallisieren, doch deuten sowohl der F. P. als der Geruch auf Benzoësäure.

Kolbenrückstand R_u wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen (Lösung L_1) und nach dem Trocknen mit Ligroïn ausgezogen. Die heisse Ligroïnlösung scheidet beim Erkalten ein Oel ab, es wurde deshalb das ganze Ligroïn abdestilliert und es hinterblieb 0,16 gr Oel. Um etwa vorhandenes Benzoylanthranil nachzuweisen, wurde es durch Kochen mit verdünnter Na OH in die leichter zu identifizierende Benzoylanthranilsäure überführt. Es gieng ein Teil in Lösung, nun wurde durch ein Nassfilter filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es fällt ein schmieriges Produkt, dieses wurde aufgekocht, durch Nassfilter filtriert und es krystallisierte 0,04 gr Benzoylantranilsäure vom F. P. 168 °; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stieg derselbe auf 177—178 ° (const.) Lösung L_1 mit HCl gefällt gab eine geringe Trübung, nach dem Ausäthern hinterliess der Aether einen ganz geringen schmierigen Rückstand.

Natronlösung N und *Sodalösung L* wurden vereinigt mit HCl gefällt. Krystalle K_1; Mutterlauge M_2. Krystalle K_1 1,2 gr vom F. P. 121 °. Der Schmelzpunkt steigt durch Umkrystallisieren aus H_2O auf 122 ° const. Sie sind in Chloroform ganz löslich (Benzoësäure).

Mutterlauge M_2 wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess 0,45 gr Rückstand. Dieser ist auch bis auf einen unmerklichen Rückstand in Chloroform löslich und schmilzt bei 120 °. Aus Wasser umkrystallisiert steigt der F. P. auf 122 ° (const.) (Benzoësäure).

In der *Mutterlauge M* wurde vergeblich auf Anthranilsäure geprüft.

Ergebnis:

Aus 1,73 gr Anthranil + 2,2 gr Benzoylchlorid:
1,16 gr Anthranil unverändert
0,31 gr Benzoylanthranil
0,1 gr Benzoylanthranilsäure
1,69 gr Benzoësäure.

Verhalten von Benzoylanthranil gegen Wasserdampf.

1 gr reines Benzoylanthranil (F. P. 123—124°) wurde während 2 h im Wasserdampfstrome destilliert. Es gingen weisse Krystallflocken über. Diese wurden abfiltriert und so 0,05 gr weisse Krystalle vom F.P. 123 bis 124°, die nichts an verdünnte Sodalösung abgaben und deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Alkohol constant blieb, erhalten; sie bestehen folglich aus Benzoylanthranil.

Der Inhalt des Destillationskolbens wurde abgenutscht und es blieben auf dem Filter 0,9 gr schwach gelbliche Krystalle, die bei 122—123° schmolzen. Sie wurden mit ganz verdünnter Natronlauge verrieben (Natronlösung N) und wieder abgesaugt (Krystalle K).

Die *Natronlösung N* gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der bei 175° schmolz. (0,1 gr). Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert stieg der Schmelzpunkt auf 177—178° und blieb in Mischung mit einem Typ von Benzoylanthranilsäure constant.

Die *Krystalle K* gaben beim nochmaligen Verreiben mit alkalisiertem Wasser noch 0,03 gr Benzoylanthranilsäure ab. Der jetzt verbleibende Rückstand bestand aus unverändertem Benzoylanthranil (0,72 gr).

Aus 1 gr Benzoylanthranil, während 2 h der Wasserdampfdestillation unterworfen:

Benzoylanthranil im Destillat	0,05 gr
» im Rückstand	0,72 gr
Benzoylanthranilsäure im Rückstand	0,13 gr.

Darstellung von Orthonitrobenzdiaethylacetal.

Die Darstellung geschah so, wie sie von *Fischer* und *Giebe* [1]) für eine Reihe andere Acetale beschrieben worden ist. 50 gr Orthonitrobenzaldehyd (F. P. 44°) wurden in 250 gr 1 % alkoholischer Salzsäure (hergestellt mit käuflichem absolutem Alkohol) gelöst und bei Zimmertemperatur 48 h stehen gelassen. Nachher wurde mit 300 ccm Wasser versetzt, worauf sich das Acetal als Oel abschied. Nun wurde im Scheidetrichter getrennt, das Oel A mit Chlorcalcium getrocknet und die wässerig alkoholische Flüssigkeit nach Zusatz von noch 200 ccm Wasser ausgeäthert. Der Aether und der grösste Teil des darin gelösten Alkohols wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Das zurückbleibende Oel, vereinigt mit dem Oel A wurde im Vacuum destilliert. Bei 11 mm siedet das Acetal bei 147,5—148°. Es konnten so 54 gr reines Acetal erhalten werden.

Orthonitrobenzdiaethylacetal ist ein ganz schwach grünlich-gelbes, aromatisch richendes Oel. Für die Reinheit desselben spricht der constante Siedepunkt, das Versagen der Indigoreaktion auf Orthonitrobenzaldehyd und die Analyse:

0,1000 gr gaben CO_2 = 0,2145 g und H_2O = 0,0595 gr

Gefunden: C = 58,50 % H = 6,50 %

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_4$: C = 58,64 % H = 6,66 %

[1]) B. B. 30. 3057. (1897).

Reduction von Orthonitrobenzdiaethylacetal mit Zinkstaub.

I. Versuch bei 15—20 °.

5 gr Orthonitrobenzdiaethylacetal wurden mit 15 ccm H_2O und 5 ccm 2n Ammonchloridlösung versetzt und dann in 5—6 Portionen 8 gr Zinkstaub eingetragen. Dabei hielt sich die Temperatur bei äusserer Wasserkühlung zwischen 15—20 °. Die Zeit des Eintragens betrug 10 Minuten. Hierauf wurde mit Aether alles durchgeschüttelt und abgenutscht, der Zinkstaub dann noch mit Aether nachgewaschen und das Filtrat erschöpfend ausgeäthert. Der getrocknete Aether gab als Rückstand ein gelbes Oel (4,5 gr). Dieses reduzierte *Fehling*'sche Lösung in der Kälte bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen. Mit Eisenchlorid versetzt gab die wässerige Suspension deutliche Trübung. Mit Natronlauge versetzt färbte es sich zuerst Orange und es schien ein Teil in Lösung zu gehen, dann wurde die Flüssigkeit hellgelb und trübte sich. Versuche durch Auskochen mit Wasser oder durch Zusatz von Petroläther zur benzolischen Lösung einen krystallisierten Körper zu erhalten, scheiterten. Das Oel roch anfangs wenig nach Anthranil, wohl aber beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Auch beim längeren Stehen wurde der Anthranilgeruch stärker. Durch die erwähnten Reactionen dürfte auf Anwesenheit von o-Hydroxylaminoacetal, durch das Verhalten gegen Na OH auch auf einen, dem Nitroaldehyd-Anthranil analogen Körper geschlossen werden.

II. Versuch bei 65—70 °

Zu 5 gr Orthonitrobenzaldehyddiaethylacetal in 15 ccm H_2O und 5 ccm Salmiaklösung (2n) wurden 8 gr

Zinkstaub portionenweise zugefügt. Vorher war auf 65° erwärmt worden und die Zinkstaubzugabe wurde im Verlaufe von 10′ so geführt, dass die Temperatur ohne Wärmezufuhr und Abkühlung sich zwischen 65—70° hielt. Hierauf wurde heiss abgenutscht, der Zinkstaub mit Aether nachgewaschen. Das Filtrat schied beim Erkalten ein gelbrotes Oel ab, welches selbst beim Einstellen in eine Kältemischung nicht erstarrte. Es wurde deshalb ausgeäthert. Der Aether, vereinigt mit dem Zinkstaubwaschäther, gab beim Abdestillieren als Rückstand ein gelbrotes Oel (4,65 gr). Dieses reduzierte Fehling'sche Lösung schon kalt, gab mit Eisenchlorid eine Trübung, mit Natronlauge keine Orangefärbung: In verdünnter Salzsäure löste es sich zum grössten Teile auf und die Lösung gab nach dem Diazotieren eine starke Kupplung mit α-Naphtol. Der Geruch nach Anthranil, der dem Oele schon anfangs anhaftete, schien beim Versetzen mit HCl noch intensiver zu werden. Alle Versuche, das Oel zum Krystallisieren zu bringen, waren auch hier vergeblich.

Den Reactionen nach war hier zum grössten Teil ein basischer Körper, wahrscheinlich o-Aminobenzdiäthylacetal, entstanden, daneben auch ein Hydroxylaminkörper und Anthranil.

Herstellung von amalgamiertem Aluminium.

Dieselbe geschah nach der von *Wislicenus* [1]) angegebenen Methode. Der Aluminiumgries wurde mit einer verdünnten alkoholischen Sublimatlösung (die ge-

[1]) J. f. pr. Ch. 54—55.

sättigte Lösung auf das zehnfache verdünnt) übergossen und einige Sekunden damit geschüttelt. Hierauf wurde gut mit Alkohol und nachher mit Aether gewaschen.

Reduction von Orthonitrobenzdimethylacetal.

2 gr Orthonitrobenzdimethylacetal wurden in 30 ccm Aether gelöst und mit 2 gr amalgamiertem Aluminium versetzt. Dies geschah in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, durch welchen dann 2 ccm Wasser auf einmal zugefügt wurden. Nach 10' langem Anwärmen trat kräftige Reduction ein, so dass der Aether ohne äussere Wärmezufuhr im Sieden blieb. Nach weiteren 20' war die Reaction beendet. Am folgenden Tage wurde nun vom Aluminiumschlamm abgesaugt und derselbe mit Aether nachgewaschen. Das Trocknen des Aethers konnte unterbleiben, da das überschüssige amalgamierte Aluminium dies besorgt. Der Aether hinterliess 1,6 gr eines zähen rotbraunen Oels, das allen Krystallisationsversuchen widerstand. Es wurde mit 50 ccm Wasser 10 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt, dann durch ein Nassfilter filtriert und die klare Lösung zeigte die folgenden Reactionen:

1. Sie trübte sich sehr rasch an der Luft, fast momentan bei Zusatz von Lauge (also genau die Erscheinungen wie bei C_6H_5NHOH).

2. Fehling'sche Lösung wurde schon in der Kälte sofort stark reduziert zu Cu_2O.

3. Versetzt man die klare Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure, so bildet sich sofort eine Wolke von Anthranil. Die angesäuerte Lösung wurde nach 15'

langem Stehen (während welcher Zeit sich eine Emulsion gebildet hatte) ausgeäthert. Der Aetherextract gab einen öligen Rückstand, welcher mit Alkohol angerieben beim Versetzen mit alkoholischer Sublimatlösung einen Brei von weissen Krystallnadeln gab. Dieselben schmolzen bei 176—177° und nach dem Umkrystallisieren bei 178° constant (Anthranil-Quecksilberchlorid).

4. Die Lösung mit einer klaren Diazoniumsalzlösung versetzt, scheidet einen klebrigen, halböligen, gelben Niederschlag ab. Derselbe wurde gut mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst und diese Lösung mit $FeCl_3$ versetzt. Es entstand eine tiefdunkelblaugrüne Färbung.

5. Auf Zusatz von $FeCl_3$ zur klaren wässerigen Lösung entsteht eine Trübung und es scheidet sich eine klebrige Masse ab, die mit gelbgrüner Farbe in Aether löslich ist. Beim Erwärmen mit $FeCl_3$ tritt Rotfärbung und scheinbar Zersetzung ein.

Da die durch alle diese Reactionen kenntliche Hydroxylaminoverbindung auf keine Weise fassbar war, wurde die klare wässrige Lösung mit Luft behandelt. Es scheidet sich bald ein Oel ab und nach dreitägigem Luftdurchleiten wird Fehling'sche Lösung nicht mehr reduziert. Das Oel wurde abfiltriert, es konnte aber auch daraus das erwartete o-Azoxybenzdimethylacetal nicht krystallisiert erhalten werden.

Darstellung von o-Azoxybenzaldehyddiäthylacetal.

3 gr Orthonitrobenzaldehyddiäthylacetal wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Natron (dargestellt durch Eintragen von 20 gr Na in 200 ccm Methylalkohol) über-

gossen und dann mit aufgesetztem Rückflusskühler während 4 h zum Sieden erhitzt. Die anfangs klare Lösung trübte sich, die Farbe wurde immer dunkler rotbraun und an den obern Teilen des Kolbens schieden sich Krystalle ab, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzten. Nach Verlauf von 4 h wurde mit Wasser verdünnt und das in der Mischung suspendierte Oel erstarrte zu schwach gelblichroten Krystallen. Nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit Wasser schmolzen dieselben bei 70° und wogen 2,5 gr. Bei einmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 76,5° und erwies sich als constant, da eine nochmals aus Petroläther krystallisierte Probe ebenso schmolz.

Orthoazoxybenzaldehyddiäthylacetal bildet farblose Prismen, welche folgende Löslichkeit zeigen:

Aether: leicht. — Petroläther: heiss s. leicht, kalt mässig leicht. — Alkohol: heiss s. leicht, kalt schwerer. Benzol: schon kalt s. leicht.

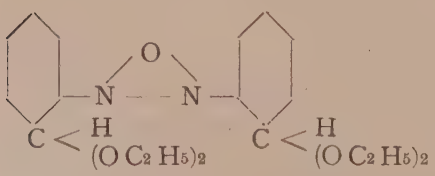
Zu bemerken ist, dass es leicht übersättigte Lösungen giebt, die erst beim Reiben Krystalle ausscheiden.

Analyse:

0,1830 gr gaben 0,4394 gr CO_2 und 0,1204 gr H_2O

Gefunden: C = 65,48 % H = 7,37 %

Berechn. für:



C = 65,67 %

H = 7,46 %

Darstellung von o-Azoxybenzaldehyddiäthylacetal.

1,5 gr o-Nitrobenzaldehyddimethylacetal wurden mit 10 ccm methylalkoholischem Natron in genau derselben Weise reduziert, wie es im vorhergehenden Versuche beschrieben ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser erstarrte aber das ausgeschiedene Oel erst nach längerem Stehen im Eisschrank. Die abgeschiedenen Krystalle (1,2 gr) waren etwas klebrig, sie wurden auf Thon gestrichen und resultierten dann 1,05 gr schwach gelber Krystalle, die bei 50—53 ° schmolzen. Ihre Reinigung macht infolge der ungemein leichten Löslichkeit Schwierigkeiten. Aber es gelang doch, sie aus wenig Petroläther bis zur Schmelzpunktsconstanz umzukrystallisieren. Gar zu concentrierte Lösungen dürfen auch nicht angewendet werden, da der Körper beim Abkühlen dann ölig ausfällt.

Orthoazoxybenzaldehyddimethylacetal bildet schöne Platten mit rhombischem Querschnitt, die ganz schwach gelblich fast farblos sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 58,5—59,5 ° constant gefunden.

Analyse des Azoxyacetals:

0,0915 gr — 0,2084 gr CO_2 — 0,0535 gr H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2O_5$ Berechnet: C = 62,43 %, H = 6,35 %

Gefunden: H = 62,12 %, H = 6,89 %

Reduction von Orthonitrobenzaldehyd.

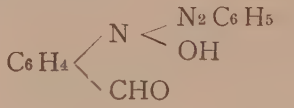
3 gr Orthonitrobenzaldehyd wurden in 60 ccm käuflichem Aether gelöst und mit 3 gr amalgamiertem Aluminium versetzt. Durch den aufgesetzten Rückflusskühler wurden dann auf einmal 3 ccm Wasser zugefügt. Die Reaction beginnt sofort und musste mit Wasser gekühlt werden, um einer zu weit gehenden Reduction vorzubeugen.

Nach ca. 15' war die Hauptreaction vorbei, es wurde abgesaugt und der Aether noch mit Na_2SO_4 getrocknet, dann abdestilliert. Der Rückstand war ein rotbraunes Oel. Dieses gab nach dem Durchschütteln mit Wasser ein klares Filtrat, das fogende Reactionen zeigte:

Es reduzierte schon in der Kälte Fehling'sche Lösung, noch intensiver beim Erwärmen.

Mit Natronlauge versetzt trat eine tieforangerote Färbung auf, die bald verblasste; dabei trübte sich die anfangs klare Lösung.

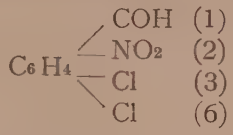
Die wässerige Lösung roch schwach nach Anthranil; um dieses zu entfernen, wurde mit ganz wenig Aether ausgeschüttelt und dann durch einen Luftstrom der gelöste Aether verjagt. Nun roch die klare Lösung fast nicht nach Anthranil. Beim Versetzen mit etwas Salzsäure trat Trübung ein und intensiver Geruch nach Anthranil. Die wässerige Lösung mit einer klaren kalten Diazoniumsalzlösung versetzt gab lebhafte Gasentwicklung und es schied sich ein halböliges, harziges, gelbes Produkt aus, das nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol gelöst wurde. Auf Zusatz von $FeCl_3$ trat aber nur eine schmutzig-braune Färbung auf; offenbar war das Azohydroxyanilid



zersetzt.[1])

[1]) Siehe Fussnote pag. 17.

Reduction von Paradichlornitrobenzaldehyd.



Die Reduction wurde genau wie die vorher beschriebene mit Aluminiumamalgam vorgenommen. Die Reaction begann erst, nachdem $^3/_4$ Stunden angewärmt worden war. Das Reductionsprodukt enthielt keine nachweisbaren Mengen Hydroxylaminokörper. Die anderen dabei entstehenden Körper konnten nicht mehr untersucht werden. Auch bei der analog ausgeführten *Reduction von Orthonitrobenzophenon* konnte kein Hydroxylaminobenzophenon gefunden werden.

Reduction von Orthonitrobenzaldehyd mit methylalkoholischem Natron.

3 gr o-Nitrobenzaldehyd wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Natron (dargestellt durch Eintragen von 20 gr Na in 200 ccm Methylalkohol) übergossen und dann während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich sehr bald rot und nach einiger Zeit schieden sich Krystalle ab. Hierauf wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, worauf die Krystalle in Lösung gingen. Beim fraktionierten Fällen mit verd. HCl kamen zuerst ziemlich viel ölig schmierige rotbraune Partien, die sich jeder weiteren Reinigung widersetzten. Später fielen gelbbraune Krystalle, welche abgesaugt wurden *(Krystalle K)*, während das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt wurde: *Aether A.*

Krystalle K, 1,1 gr, schmolzen bei 225 ° (1). Sie wurden aus Eisessig und Alkohol bis zur Constanz umkrystallisiert, welche bei 243 ° erreicht war und es sind dann orangegefärbte, verfilzte Nadeln. Die Vermutung, dass hier o-Azobenzoësäure vorliegt, bestätigte sich bei einem direkten Vergleich mit einem nach Meyer (B. B. 34, 4132) dargestellten Präparate und durch die

Analyse:

0,1025 gr Substanz gab: 0,2333 gr CO_2 und 0,0357 gr H_2O

für $C_{14}H_{10}N_2O_4$ berechnet: C = 62,22 % H = 3,70 %

Gefunden: C = 62,07 % H = 3,86 %

Rein isoliert wurden 0,8 gr der Säure. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterliessen Oel, welches sich nicht durch fraktioniertes Fällen zum Krystallisieren bringen liess.

Aether A gab beim Abdestillieren als Rückstand gelbrote Krystalle, die mit wenig Oel durchsetzt waren. Sie wurden mit verdünnter Natronlauge angerieben und dann von den hinterbleibenden etwas schmierigen Krystallen abgesaugt: *Krystalle K; Alkalische Lösung L.*

Krystalle K schmolzen nach dem Trocknen auf Thon bei 69 °. Einmal aus Alkohol krystallisiert, wobei haarfeine Nadeln beim Erkalten herauskamen, stieg der F. P. auf 72—73 °. Die Menge reichte zur weiteren Reinigung nicht zu, doch dürfte dem Schmelzpunkt nach geschlossen werden, dass hier Orthonitrobenzylalkohol vorlag, der wie die nachher zu besprechende Orthonitrobenzoësäure durch Einwirkung von Alkali auf Orthonitrobenzaldehyd entstanden war.[2])

[1]) Die Temperaturen sind bei diesem und dem nächsten Versuch mit gewöhnlichem Thermometer gemessen.

[2]) Friedländer und Henriques, B. B. 14. 2804 (1881).

Das *alkalische Filtrat F* gab beim Ansäuren zuerst eine schmierige, dann eine reinere Fällung, welche bei 139 ° schmolz. Durch Umkrystallisieren wurde der F. P. bis 143—144 ° gebracht. In Mischung mit o-Nitrobenzoësäure blieb der F. P. gleich. Rein isoliert 0,1 gr.

Ergebnis.

Aus 3 gr o-Nitrobenzaldehyd:
0,8 gr ortho Azobenzoësäure,
0,1 gr ortho-Nitrobenzoësäure,
wenig o-Nitrobenzylalkohol,
viel Harz.

Reduction von o-Nitrobenzoësäure mit methylalkoholischem Natron.

3 gr o-Nitrobenzoësäure wurden mit 20 ccm methylalkolischem Natron (siehe voriger Versuch) 4 Stunden lang erhitzt. Die Lösung blieb ca. 1 Stunde klar und fast farblos, erst nach dieser Zeit schieden sich weisse Krystalle ab, deren Menge sich ständig mehrte. Nachher wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, worauf die Krystalle wieder in Lösung gingen und dann die fast farblose Lösung mit verdünnter HCl gefällt. Es schieden sich rein weisse Krystalle aus, welche abfiltriert wurden. *Krystalle K; Filtrat F.*

Krystalle K, 1,2 gr, schmolzen bei 243 °, unter vorhergehender Schwärzung und Aufschäumen. Durch Umkrystallisieren stieg der Aufschäumungspunkt bis 249—250 °. Die Analyse bewies, dass hier o-Azoxybenzoësäure [1]) vorlag:

[1]) Homolka, B. B. 17, 1903 und Bamberger und Demuth, B. B. 36, 375. (1903)

0,1146 gr Substanz gab 0,2454 gr CO_2 und 0,0376 gr H_2O

für $C_{14}H_{10}N_2O_5$ berechnet: C = 58,74 % H = 3,49 %

Gefunden: C = 58,40 % H = 3,64 %

Filtrat F setzt bei längerem Stehen Krystalle ab, die sich durch ihren F. P., sowie durch den Geschmack als ortho-Nitrobenzoësäure erwiesen. Mit Aether liess sich der salzsauren Lösung noch mehr einer Säure entziehen, welche sich auch als o-Nitrobenzoësäure dokumentierte.

Im ganzen konnten 1,56 gr davon wieder gewonnen werden.

Ergebnis:

Aus 3 gr Nitrobenzoësäure:

Unverändert zurück 1,56 gr

o-Azoxybenzoësäure 1,2 gr

o-Azobenzoësäure war keine entstanden.

Reduction von o-Nitroacetophenon mit Zink und Salmiak.

Das hiezu verwendete Orthonitroacetophenon wurde nach der von *Camps* [1]) angegebenen Vorschrift bereitet, welche sich sehr gut bewährte. Das durch Nitrierung von Acetophenon erhaltene Produkt ist immer mit etwas (ca. 10 %) [2]) Meta-Nitroacetophenon verunreinigt, doch lassen sich die erhaltenen Reduktionsprodukte sehr leicht trennen.

10 gr von diesem Orthonitroacetophenon wurden mit 30 ccm Wasser und 10 ccm 2 *n* Salmiaklösung versetzt und 16 gr Zinkstaub unter tüchtigem Schütteln portionenweise eingetragen. Die Temperatur steigt an-

[1]) Archiv d. Pharmacie 240, 5 (1902).

[2]) » » » » »

fänglich sehr rasch und durch Regelung des Zinkstaubzusatzes blieb sie ohne äussere Wärmezufuhr zwischen 48—50 °. Nach 15 ' war alles Zink eingetragen und es wurde noch 10 ' weitergeschüttelt, dann abgesaugt und sowohl der Zinkschlamm, als auch das Filtrat erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess als Rückstand 8,4 gr eines rotgelben Oels, welches Fehling's Lösung schon schwach in der Kälte, etwas reichlicher beim Kochen reduziert. Beim Versetzen mit Alkali färbt es sich orange, die Lösung trübt sich bald und die Färbung verblasst [1]).

Dieses Oel wurde im Wasserdampfstrome destilliert: *Destillat D_1; Destillationsrückstand R.*

Der *Destillationsrückstand R* schied beim Erkalten braune Flocken und harzige feste Massen ab. Diese (1,2 gr) wurden mit siedendem Ligroin, unter Zusatz von Tierkohle ausgezogen. Aus der Ligroinlösung krystallisierte beim Erkalten ein schwach graugelb gefärbter Körper vom F. P. 110—115 ° aus. Dieser liess sich aus Alkohol leicht krystallisieren und blieb der F. P. bei 125—131 ° constant. Er ist in kochendem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer, in heissem Benzol sehr leicht, in kaltem leicht, in siedendem Ligroin leicht, in kaltem schwer löslich.

Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_3$.
0,1485 gr Substanz gab 0,3690 gr CO_2 — 0,0664 gr H_2O
0,0976 gr Substanz gab 9,3 ccm N (17 °, 706 mm.)

---

[1]) Aus diesen Reaktionen muss auf Anwesenheit eines Hydroxylaminokörpers (wahrscheinlich Metahydroxylaminoacetophenon) und auch auf einen dem Nitroaldehydanthranil analogen Körper geschlossen werden.

Für $C_{16}H_{14}N_2O_3$ berechnet:	Gefunden:
C = 68,08 %	C = 67,77 %
H = 4,97 %	H = 4,97 %
N = 9,93 %	N = 10,24 %

Es liegt also Azoxyacetophenon vor, und zwar handelt es sich um das Metaderivat, entstanden aus dem im Ausgangsmaterial enthaltenen meta-Nitroacetophenon. Reines Metaazoxyacetophenon schmilzt bei 137,5 ° und ist das hier erhaltene Produkt wahrscheinlich mit schwer zu entfernendem o-Azoxyacetphenon verunreinigt, daher der unscharfe, niedrigere Schmelzpunkt.

Destillat D_1 enthielt Oeltropfen und wurde ausgeäthert. Der Aetherrückstand war ein gelbrotes Oel, (6,9 gr), welches in $\frac{n}{1}$ HCl suspendiert und wieder im Wasserdampfstrom destilliert wurde: *Destillat* D_2.

Nachher wurde alkalisiert und weiter Wasserdampf durchgeleitet: *Destillat* D_3.

Der *Aetherauszug* von D_2 hinterliess beim Verdampfen des Aethers 6,1 gr eines rotgelben Oels. Dieses wurde in wenig Alkohol gelöst und in eine conc. alkoholische Lösung von 18 gr $HgCl_2$ unter Rühren eingegossen. Das Ganze erstarrte zu einem Brei von weissen Krystallnadeln, der abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen wurde: *Krystalle* K_1; *Lauge* L_1.

Krystalle K_1 (19,2 gr) schmolzen bei 167—168 ° und sind fast reines Methylanthranilsublimat. Unter Zusatz von KCl der Dampfdestillation unterworfen, liefern sie 4,75 gr Methylanthranil.

Lauge L_1 wurde verdunstet, der Rückstand mit Dampf destilliert und das dem Condensat durch Ausäthern entzogene Oel (0,69 gr) abermals mit Sublimat

(2,3 gr) gefällt. So schieden sich weitere 1,1 gr Quecksilberverbindung von Methylanthranil ab, während in der alkoholischen Mutterlauge ein Oel (0,38 gr) verblieb, das mit Wasserdampf flüchtig war und da es beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salmiaklösung den charakteristischen Methylanthranilgeruch entwickelte, so dürfte es zur Hauptsache aus unverändertem Orthonitroacetophenon bestanden haben.

Das oben erhaltene Methylanthranil wurde im Vacuum destilliert. Es ging unter einem Druck von 10 mm bei 110,5—111 ° als völlig farbloses, wasserhelles Oel über, dessen Geruch an denjenigen des Anthranils erinnert. In einem Gemisch von Eis und Kochsalz erstarrt es zu glasglänzenden, weissen, sich bei Zimmertemperatur wieder verflüssigenden Nadeln. Die übrigen Eigenschaften sind bereits von *Camps* [1]) richtig beschrieben.

Analyse:

0,1071 gr Substanz gab 0,2818 gr CO_2 — 0,0525 gr H_2O
Für C_8H_7NO berechnet: C = 72,18 % H = 5,26 %
Gefunden: C = 71,78 % H = 5,44 %

Molekulargewichtsbestimmungen:

I. Ebullioskopisch in Aceton (K = 16,7 %)
0,3321 gr Substanz gab 18,1 gr Aceton $\triangle$ = 0,237 °,
daraus M = 129.

II. Kryoskopisch in Benzol (K = 50):
0,1179 gr Substanz: 16,56 gr Benzol $\triangle$ = 0,288 °,
daraus M = 124.

[1]) Archiv f. Pharmacie 240—435 (1902).

0,2180 gr Substanz: 16,56 gr Benzol, $\triangle = 0{,}518^0$, daraus M = 127.

0,3466 gr Substanz: 16,56 gr Benzol, $\triangle = 0{,}815^0$, daraus M = 128.

Berechnet für C_8H_7NO — M = 133.

Das Methylanthranil-Quecksilberchlorid ist ein leicht (schon durch kochendes Wasser) in seine Bestandteile zerfallendes Additionsprodukt. Er bildet weisse, seidenglänzende Nadeln und schmilzt, [1]) in ein auf 160° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 169,5°, einige Grade vorher sich schwärzend; der F. P. ist sehr von der Art des Erhitzens abhängig.

Löslichkeit:

Wasser: kochend mässig leicht (unter partieller Zersetzung), kalt sehr schwer.
Alkohol: kochend sehr leicht, kalt mässig leicht.
Benzol: kochend sehr leicht, kalt schwer.

Analyse:

0,3421 gr Substanz: 0,2201 gr CO_2 — 0,0446 gr H_2O — 0,1907 gr Hg.
0,3500 gr Substanz: 0,2243 gr CO_2 — 0,0414 gr H_2O.
0,3323 gr » 0,0404 gr H_2O — 0,1854 gr Hg.
0,1570 gr » 0,1008 gr HgS
0,2200 gr » 4,6 ccm N (15°, 727 mm).
0,2466 gr » 4,9 ccm N (16°, 725 mm).

Für $C_8H_7NO + 1{,}5\ HgCl_2$
berechnet: C = 17,79%, H = 1,3% N = 2,6%

[1]) Der F. P. erniedrigt sich beim Aufbewahren, da Dissociation eintritt.

Gefunden:

C = 17,55-17,48%, H = 1,45-1,35-1,41,% N = 2,2-2,32%

Berechnet: Hg = 55,63 %

Gefunden: Hg = 55,74 % 55,81 % 55,35 %

Destillat D_3 gab nach dem Ausäthern und Verdunsten des Aethers als Rückstand 0,6 gr zähflüssiges rotes Oel. Dieses erwies sich als ein Gemisch von ortho- und meta-Aminoacetphenon, die durch fraktionierte Dampfdestillation von einander getrennt werden können.[1])

Ergebnis:

Aus 10 gr Orthonitroacetophenon (10 % Metaverbindung enthaltend):

20,3 gr Methylanthranilsublimat = 5,00 gr Methylanthranil,

1,2 gr Azoxykörper,

0,6 gr Amidokörper,

0,35 gr unverändertes Orthonitroacetophenon.

Darstellung von Metaazoxyacetophenon aus m-Hydroxylaminoacetophenon.

2 gr m-Nitroacetophenon (F. P. 81°) wurden in einem kleinen Rundkolben mit 6 ccm H_2O, 4 ccm Alkohol und 2 ccm NH_4Cl-Lösung ($2n$) versetzt und auf 65° erwärmt. Nun gibt man Zinkstaub in solchen Portionen zu, dass die Temperatur ohne äussere Regulierung bei 66—68° bleibt. Nach 4' waren 3,2 gr Zinkstaub eingetragen, es wurde noch 1' weitergeschüttelt, dann heiss abgesaugt. Im Filtrat schied sich ein halbfestes Produkt aus, welches nach dem Verdünnen mit Wasser aus-

[1]) Camps, Archiv. f. Pharm. 240—16 (1902).

geäthert wurde. Dieser Aether vereinigt mit dem Zinkschlammwaschäther gab beim Abdestillieren als Rückstand ein mit Krystallen durchsetztes Oel (1,6 gr). Dieses wurde mit heissem Wasser ausgezogen. *Rückstand R; Filtrat F.*

Rückstand R: 0,4 gr rötlicher Krystalle vom Schmelzpunkt 128°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg derselbe auf 137,5° (konstant), es ist dies m-Azoxyacetophenon. Rein isoliert 0,3 gr.

Filtrat F zeigte alle Hydroxylaminreaktionen, es reduzierte Fehlings' Lösung und beim Erhitzen mit $FeCl_3$ ging m-Nitrosoacetophenon als grünes, rasch zu farblosen Krystallen erstarrendes Oel über.

F wurde so lange mit einem Luftstrom oxydiert, bis es Fehling's Lösung nicht mehr reduzierte, wozu 24 Stunden erforderlich waren. Die reichlich abgeschiedenen Krystallflocken (1,0 gr) wurden abfiltriert und schmolzen bei 130°. Aus Alkohol und dann aus Ligroin krystallisiert stieg der F. P. bis 137,5°.

Letzteres Mittel setzt das Metaazoxyacetophenon als schwach glänzende, äusserst schwach gelbliche, fast farblose gefiederte Nadeln, Alkohol dagegen als kleine Krystallwärzchen ab.

Analyse:

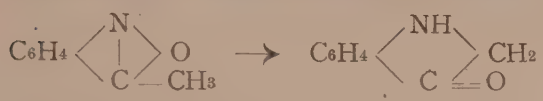
0,1539 gr Substanz gab 0,3824 gr CO_2 — 0,0695 gr H_2O
0,1055 gr Substanz gab 9,7 ccm N (16° 723 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
C = 68,08 %	C = 67,70 %
H = 4,97 %	H = 5,02 %
N = 9,93 %	N = 10,17 %

Metaazoxyacetophenon löst sich kaum in Wasser, leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich

leicht in siedendem, recht schwer in kaltem Ligroin. In den alkoholischen Krystallisationslaugen des Metaazoxyacetophenons konnte etwas Aminoacetophenon nachgewiesen werden.

Umlagerung von Methylanthranil in Indoxyl.



Wenn man Methylanthranil rasch erhitzt, im engen Reagensglas, so bildet sich, was bereits *Camps*[1]) beobachtete, sobald das kondensierte, zurückfliessende Methylanthranil auf stark erhitztes Glas trifft, Indigo, kenntlich an der blauen Farbe und den purpurroten Dämpfen, die er beim Erhitzen gibt. Das Methylanthranil erleidet bei dieser hohen Temperatur eine weitgehende Zersetzung, es bildet sich Wasser dabei und man riecht Blausäure. Zieht man das Reaktionsgemisch mit kalter, verdünnter Salzsäure aus, so geht Indoxyl in Lösung, kenntlich daran, dass die Lösung beim Alkalisieren und Schütteln mit Luft alsbald blaue Häutchen von Indigo abscheidet.

Das Indoxyl wurde auch als Phenylazoindoxyl[2]) nachgewiesen.

In 20 Reagensgläsern wurde je ein Tropfen (insgesamt 2,2 gr) Methylanthranil überhitzt und mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die vereinigten Extrakte wurden mit Natriumacetat etwas abgestumpft und dann mit einer wässrigen Lösung von Diazoniumchlorid versetzt. Es fielen sofort rotbraune Krystallflocken aus, die sich gut aus kochendem Alkohol krystallisieren liessen.

[1]) Archiv f. Pharm. 240. 435 (1902).

[2]) Baeyer, B. B. 16, 2190 (1883).

So erhält man bräunlich-orangefarbene Nadeln mit metallisch grünem Oberflächenschimmer, die bei 242,5° [1]) (Bad 227°, Quecksilber bis 225° im Bad), unter starkem Aufschäumen schmolzen. Sie wurden mit einem Sammlungspräparat verglichen (das aus notorischem Indoxyl erhalten war) und erwiesen sich mit ihm identisch, denn sowohl die Einzelpräparate als auch die Mischung beider schmolz im selben Bad genau gleich. Der in den Reagensgläsern verbleibende Rückstand wurde herausgekratzt und konnte der darin enthaltene Indigo aus Nitrobenzol krystallisiert werden, wobei die charakteristischen kupferglänzenden Nadeln erhalten wurden. Zum Vergleich wurde reines Indigotin daneben krystallisiert, welches dieselben Löslichkeits- und Krystallisationserscheinungen zeigte.

Reduktion von Orthonitroacetophenon. [2])

5 gr durch Vacuumdestillation gereinigtes Orthonitroacetophenon, gelöst in 60 ccm Aether, wurden mit 5 gr amalgamiertem Aluminium und 5 ccm H_2O reduziert. Die Versuchsanordnung war wie in den vorher beschriebenen Fällen, nur geschah der Wasserzusatz nicht auf einmal, sondern zuerst 2 ccm, dann bildete sich anfangs der später wieder verschwindende braunrote Ueberzug auf dem Aluminium. Die Reduktion beginnt sogleich, so dass der Aether ohne äussere Wärmezufuhr ins Sieden gerät. Nach 6' kamen die übrigen 3 ccm Wasser dazu und die Reaktion währte noch 20 Minuten. Nacher wurde abgesaugt, der Aluminiumschlamm mit Aether

[1]) Der von Baeyer angegebene F. P. 236° ist wahrscheinlich uncorrigiert.

[2]) Wislicenus, J. f. pr. Ch. 54—58 (1896).

nachgewaschen und nach dem Trocknen derselbe abdestilliert. Als Rückstand blieb ein braunes Oel (4,68 gr), das an den Rändern Spuren von Krystallen zeigte; trotzdem war es nicht möglich durch Anreiben mit Benzol, Fällen der Benzollösung mit Petroläther, längeres Stehen im Eisschrank etc. einen krystallisierten Körper zu erhalten. Das Oel gab nach kräftigem Durchschütteln mit Wasser und nachherigem Filtern eine klare Lösung, welche sich ziemlich rasch an der Luft trübte und folgende Reaktionen gab:

1. Beim Versetzen mit NaOH entstand im ersten Moment eine klare rote Lösung, die sich aber sofort trübte (wobei deutlich zu sehen war, dass dies der Luftsauerstoff bewirkte), die rote Farbe verblasst mit zunehmender Trübung bis hellgelb.
2. Mit einer Spur HCl versetzt tritt intensive Trübung ein und während die Lösung vorher kaum merklich nach Methylanthranil roch, war dies jetzt sehr stark der Fall.
3. Fehling's Lösung wurde schon in der Kälte sehr kräftig reduziert.
4. Mit Eisenchloridlösung entstand eine starke Trübung; beim Ueberkochen konnte jedoch kein Nitrosokörper an der grünen Farbe wahrgenommen werden, obwohl der Geruch auf das Vorhandensein eines solchen deutete.
5. Beim Versetzen mit einer Diazoniumlösung (auch mit Paranitrodiazobenzolnitrat) entstand ein rotgelber, klebriger Niederschlag, aber trotz Kühlung trat starke Gasentwicklung auf, wahrscheinlich unter Zersetzung des Azohydroxyanilids, so dass auch die erwartete Färbung mit Eisenchlorid nicht eintrat.[1])

[1]) Siehe Fussnote pag. 17.

6. In zwei Reagensgläsern (A und B) wurde je etwas der wässrigen Lösung gebracht und die Probe A mit einem Tropfen Benzaldehyd versetzt; nach wenigen Sekunden trat deutliche Trübung ein. Nachdem A und B etwas erwärmt worden waren und wieder abgekühlt, dann zeigte sich die Trübung bei A ganz besonders stark im Gegensatz zu B.

Nachweis der Bildung von Methylanthranil.

2 gr des Reduktionsproduktes wurden mit 50 ccm $^1/_2$ normaler H_2SO_4 übergossen und im Wasserdampfstrom destilliert. *Destillat D; Rückstand R.*

Destillat D enthielt Oeltropfen und roch nach Methylanthranil. Der Aetherrückstand davon, 1,2 gr Oel mit Spuren von Krystallansatz, wurde mit wenig Alkohol angerieben und dazu eine conc. alkoholische Lösung von 4 gr $HgCl_2$ gegeben. Es entstand sofort ein dicker Krystallnadelbrei. Diese abgesaugt wogen 2,6 gr und erwiesen sich als reines Methylanthranilsublimat (F. P. 169,5 °). Die alkoholischen Mutterlaugen hinterliessen beim Eindunsten mit Oel gemengte Krystalle. Diese wurden auf Thon gestrichen (Krystalle K). Das Oel konnte dem Thon durch Aether entzogen werden (0,2 gr) und dürfte aus unverändertem Orthonitroacetophenon bestehen. (Es gab beim Schütteln mit Zn-Staub und Salmiak den Methylanthranilgeruch.) Krystalle K wurden mit warmem Benzol extrahiert und konnten noch 0,83 gr Methylanthranilsublimat erhalten werden. Die so isolierten 3,43 gr Quecksilbersalz entsprechen 0,85 gr Methylanthranil.

Rückstand R gab nach dem Neutralisieren an Aether 0,35 gr eines zähen Oels, das Krystallansatz zeigte, ab.

Dieses enthielt Amide, welche durch Ueberkochen und diazotieren (deutliche Kupplung mit α-Naphtol) nachgewiesen wurden.

Oxydation von o-Aminoacetophenon mit Caro'schem Reagens.

3 gr o-Aminoacetophenon in 600 ccm Wasser gelöst, wurden bei 0° mit 68 ccm neutraler Caro'scher Lösung (0,52 gr O entsprechend 1½ At.) versetzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit trübt sich merklich und nimmt eine mehr rötliche Färbung an; schon nach kurzer Zeit ist deutlich der Geruch von Methylanthranil wahrzunehmen. Nach 3-stündigem Stehen im Eiskasten wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess 2,5 gr rotes Oel, welches nach Methylanthranil roch und Spuren von Krystallansatz zeigte. Es wurde im Wasserdampfstrome destilliert: *Destillat D; Rückstand R.*

Destillat D wurde ausgeäthert und der Aetherrückstand (1,95 gr Oel) zunächst unter Zusatz normaler Salzsäure (*Destillat D_s*), dann nach dem Alkalisieren (*Destillat D_a*) der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Destillat D_s enthielt 1,67 gr Oel, welches mit Aether gesammelt wurde. Es war fast farblos und zeigte reinen Methylanthranilgeruch.

Analyse:

0,1732 gr Substanz: 16,4 ccm N (19,5°, 724 mm).

Für C_8H_7NO berechnet:	Gefunden:
10,52 %	10,32 %

1,5 gr des Oeles wurde in die Quecksilberchloridverbindung verwandelt, durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit einer conc. alkoholischen Lösung von 5 gr

$HgCl_2$. Der entstandene Brei stellte nach dem Absaugen 4,1 gr weisse Nadeln von Methylanthranilsublimat vor (F. P. 167,5—168,5 °). Die alkoholischen Mutterlaugen gaben nach dem Eindunsten einen völlig ölfreien Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol noch 0,7 gr Methylanthranil-Quecksilberchlorid vom F. P. 166—167 ° gab.

Destillat D_a enthielt 0,2 gr Oel, welches sich glatt in verd. HCl löste, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nach dem Tränken mit seiner wässerigen Lösung beim Trocknen orange färbte und auch die bei 75,5 ° schmelzende Acetylverbindung gab. Es handelt sich also um unverändertes o-Aminoacetophenon.

Rückstand R: Der Kolbeninhalt wurde siedend heiss vom beigemengten schwarzen Harz H filtriert. Beim Abkühlen schieden sich im Filtrat Krystalle aus, welche abgesaugt wurden: *Krystalle K; Filtrat F.*

Krystalle K: 0,04 gr gelbe Nadeln, schmelzen bei 110—112 ° und sind in heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwer, in heissem Ligroin leicht, in kaltem sehr schwer löslich. In verdünnter Natronlauge sind sie kalt unlöslich, beim Kochen entsteht eine braune Lösung anscheinend unter Zersetzung, beim nachherigen Ansäuern fallen graue Flocken aus. Die wässerige Lösung von K gibt mit $FeCl_3$ keine sichtbare Reaktion, erst bei längerem Kochen tritt schwache Trübung auf. Auch beim Versetzen mit verd. H_2SO_4 tritt weder kalt noch warm eine Aenderung ein. Die Krystalle wurden aus Ligroin bis zur Constanz umkrystallisiert, schmelzen dann bei 114—115 ° (Bad 105 °) und stellen farblose, glänzende Nadeln vor.

Filtrat F gab beim Ausäthern nur eine ganz geringe Menge klebrigen Rückstand an diesen ab.

Aus dem *Harz H* konnte durch nochmaliges Ausziehen mit kochendem Wasser noch etwas von K erhalten werden.

Ergebnis:

Aus 3 gr o-Aminoacetophenon nach 3 stündigem Stehen mit Caro'scher Lösung bei 0°:

1,67 gr Methylanthranil,
0,2 gr unveränd. o-Aminoacetophenon,
0,04 gr Körper vom F. P. 114—115°.

Es wurden später nochmals 4,5 gr mit der entsprechenden Menge Caro'scher Lösung oxydiert, jedoch diesmal 4 Stunden im Eiskasten stehen gelassen, so resultierten:

3,2 gr Methylanthranil,
0,1 gr unverändertes o-Aminoacetophenon,
0,03 gr Körper vom F. P. 114—115°.

Reduktion von o-Nitracetophenon mit Zinn und Eisessig.

5 gr Orthonitroacetophenon (mit ca. 10% Metaverbindung) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit aufgesetztem Rückflusskühler etwas erwärmt. Nun trägt man durch den Kühler langsam Staniol ein. Das Anwärmen ist zur Einleitung der Reduktion notwendig. Ist dies geschehen, so kann die Flamme weggenommen werden, der Eisessig gerät durch die Reaktionswärme nach einiger Zeit ins Sieden. Man trägt 5 gr Staniol so ein, dass immer neues zugefügt wird, wenn das Eingetragene verbraucht ist. Die gesamte Reduktion dauert 8—10'.

So wurden in 20 Partien 100 gr Orthonitroacetophenon verarbeitet, die Reduktionsflüssigkeiten alle vereinigt und zuerst (unter Wasserkühlung) mit Na OH abgestumpft, dann mit Soda neutralisiert. Der entstandene Brei ward im Wasserdampfstrom destilliert. Es ging ein Oeltropfen enthaltendes *Destillat D* über. Im Kolben verblieb der *Rückstand R.*

Destillat D gab an Äether 66,2 gr eines rotbraunen Oeles ab, welches im Vacuum destilliert wurde. Bei 122—124° (uncorr. Thermometer) und 16 mm Druck gingen 48,5 gr Methylanthranil über, dessen Reinheit sich auch daraus ergab, dass es im Eis-Kochsalzgemisch vollkommen erstarrte. Der ganz geringe Vorlauf und der beträchtlichere Rückstand wurden vereinigt, in *n*HCl suspendiert und im Wasserdampfstrom destilliert (Destillat D_1), hierauf alkalisiert und weiter destilliert (Destillat D_2), so lange als das Destillat noch milchig getrübt war. *Rückstand* R_1.

Destillat D_1 wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Abdestillieren 8,5 gr gelbrotes Oel; dieses in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischer $HgCl_2$-Lösung gefällt, giebt Methylanthranil-Quecksilberchlorid, welches abgenutscht und mit wenig Alkohol gewaschen wurde. Es schmolz bei 167,5°, war also fast rein. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten einen Rückstand, der unter KCl-Zusatz im Wasserdampfstrom destilliert wurde. Das Destillat gab an Aether 4 gr Oel ab, das wieder auf Zusatz von alkoholischer $HgCl_2$-Lösung eine Fällung gab. Diese abfiltriert und mit etwas Alkohol nachgewaschen, war wieder Methylanthranilsublimat vom F. P. 167°.

Die alkoholischen Mutterlaugen wurden verdunstet, der Rückstand wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt 3,1 gr rotbraunes Oel, welches ihm mit Aether entzogen wurde. Es gab keine Fällung mit $HgCl_2$ mehr und dürfte aus unverändertem Orthonitroacetophenon bestanden haben.

Das erhaltene Quecksilbersalz gab bei der Zerlegung 5,1 gr Methylanthranil.

Destillat D_2 gab an Aether 4,8 gr eines gelben Oels ab, das sich glatt in HCl löste. Es war dies o-Amidoacetophenon, wie eine Acetylierung bewies. Ein Teil wurde kurze Zeit mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid erwärmt, dann mit Wasser verdünnt. Das abgeschiedene Oel erstarrte bald zu langen Krystallnadeln, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Ligroin konstant bei $75^1/_2{}^0$ (Bad 70^0 schmolzen. [1])

Rückstand R_1 wurde ausgeäthert und hinterliess der Aether 2,4 gr dickflüssiges Oel, welches nochmals solange im Wasserdampfstrom destilliert wurde als das Destillat noch milchig getrübt war. So konnten noch 1,4 gr ortho-Amidoacetophenon gewonnen werden.

Der Destillationsrückstand wurde mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des letztern hinterblieben 0,8 gr etwas schmierige braune Krystalle, welche aus kochendem Ligroin umkrystallisiert bei 91^0 schmolzen und nach nochmaliger Krystallisation den konstanten F. P. 94—94,5 ^{0} [2]) zeigten. Das so erhaltene Metaamino-

[1]) Gevekotet (Ann. d. Chemie 221, 326), giebt $76—77^0$ an; Baeyer und Blöm (B. B. 15. 2155) 76^0.

[2]) Engler (B. B. 11. 932) giebt $92—93^0$; Camps (Arch. f. Pharm. 240,14) $96,5^0$ an.

acetophenon bildet glänzende, schwach gelbe Blättchen oder Nadeln.

Rückstand R. Es wurde vom Zinnschlamm abgesaugt und sowohl das Filtrat als der rückständige Zinnschlamm erschöpfend (zuletzt mit dem Soxleth'schen Apparat) ausgeäthert. Der Abdampfrückstand des Aethers, 10,5 gr klebrige, braune Krystalle, löste sich bis auf 0,2 gr eines dunkelbraunen, amorphen Pulvers in verdünnter Salzsäure. Bei fraktionierter Ausfällung mit Natronlauge kamen zuerst braune zäh-ölige Partien, später hellgelbes, krystallinisches Metaamidoacetophenon, welches bei 78° sinterte und bei 85° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin konnten daraus 4,5 gr rein (F. P. 94—94,5°) gewonnen werden. Die alkalischen Mutterlaugen gaben an Aether noch 0,9 gr reines Metaamidoacetophenon ab. Aus den schmierigen Partien konnte auch durch Anziehen mit Ligroin kein festes Produkt erhalten werden. Das so erhaltene Oel wieder fraktioniert aus salzsaurer Lösung gefällt, gab noch 0,3 gr reines Metaamidoacetophenon.

Ergebnis:

Aus 100 gr rohen Orthonitroacetophenon:

53,6 gr Methylanthranil,
6,2 gr o-Aminoacetophenon,
6,5 gr m-Aminoacetophenon,
3,1 gr unverändertes o-Nitroacetophenon.

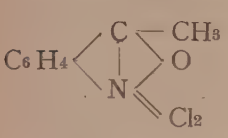
Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf Methylanthranil.

Nach der Vorschrift von *Camps*[1]) wurden 2,6 gr Methylanthranil in 30 ccm concentrierter Salzsäure gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt, dann lang-

[1]) Archiv f. Pharm. 240, 436.

sam (im Verlauf von 1/4 Stunde) 1,4 gr gepulvertes $NaNO_2$ eingetragen. Es scheiden sich Krystalle ab und nach Beendigung des Eintragens wurde das Gemisch in 50 ccm Eiswasser gegossen, dann abgesaugt: *Krystalle K*; *Filtrat F.*

Krystalle K (1,5 gr) waren nach dem Waschen mit Wasser fast farblos, [1]) sinterten gegen 85° und schmolzen bei 92—95°, stellen also fast reines Methylanthranildichlorid



vor. Dieses Produkt ist schon von Camps als vermutlicher Azoxy- oder Nitrosokörper beschrieben. Aus erkaltendem Petroläther krystallisiert es in stark lichtbrechenden, intensiv glasglänzenden, kreuzweise durcheinander gewachsenen Prismen, welche bei 101-101,5° (Bad 90°) schmelzen und schon etwa 1° vorher zu erweichen beginnen. Sie besitzen einen ganz schwachen, an Campher erinnernden Geruch.

Löslichkeit:

Aceton, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform: schon kalt leicht, Eisessig kalt mässig leicht, warm sehr leicht. Petroläther kochend ziemlich leicht, kalt schwer. Wasser kaum.

Analyse:

0,1147 gr Substanz: 0,1994 gr CO_2 — 0,0361 gr H_2O
0,1063 gr » 7 ccm N (17°, 719 mm)
0,1857 gr » 0,2599 gr AgCl.

Für $C_8H_7NOCl_2$ berechnet:	Gefunden:
C = 47,06 %	C = 47,41 %
H = 3,43 %	H = 3,49 %
Cl = 34,80 %	Cl = 34,62 %
N = 6,86 %	N = 7,21 %

[1]) Beim Liegen auf Thon (über Nacht) färbten sie sich bedeutend gelber.

Das Dichlorid bläut in essigsaurer Lösung Jodkalium langsam schon beim Stehen in der Kälte, rascher nach kurzem Erwärmen.

Filtrat F. Darin fand sich eine Diazoverbindung gelöst, was aus dem Verhalten z. B. gegen Phenolate ersichtlich war. Um dieselbe zu identifizieren, wurde die Lösung in zwei Hälften I und II geteilt.

I wurde in eine alkalische Lösung von β-Naphtol gegossen. Der sofort ausfallende Azofarbstoff (1,1 gr) krystallisiert aus erkaltendem Eisessig in seideglänzenden ponceauroten Nadeln, bei sehr langsamer Ausscheidung in dunkelroten, intensiv stahlglänzenden Prismen mit grünem Cantharidenglanz; er schmilzt bei 198,5-199° (Bad 180°) und löst sich in kochendem Eisessig leicht, in kaltem schwer, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer.

Analyse:

0,1538 gr Subst.: 0,4163 gr CO_2 — 0,0684 gr H_2O
0,1044 gr » 9,3 ccm N (16°, 735 mm.)

Für $C_{18}H_{14}N_2O_2$ berechnet:	Gefunden:
C = 74,49 %	C = 73,82 %
H = 4,83 %	H = 4,94 %
N = 9,66 %	N = 10,02 %

Der Farbstoff wurde auch noch dargestellt durch Diazotieren von o-Amidoacetophenon und Kuppeln mit β-Naphtol. Der erhaltene Körper zeigte genau dieselben Eigenschaften wie der oben beschriebene, schmolz auch bei 198,5—199° und denselben Schmelzpunkt zeigte die Mischung der beiden Produkte.

II. Dieser Teil wurde mit aufgesetztem Rückflusskühler erwärmt. Es tritt lebhafte Gasentwicklung und

Trübung auf, dann scheiden sich Oeltropfen ab. Als die Stickstoffentwicklung beendet war, wurde das Oel mit Aether gesammelt und dieser hinterliess beim Abdampfen 0,55 gr davon. Es war rotbraun gefärbt und gab in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine prachtvolle, rotviolette Färbung. Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht das Hydrazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol (unter Zusatz von Petroläther zur erkalteten Lösung) constant bei 107– 107,5 ° schmilzt (Bad 95 °).

Alle diese Angaben stimmen auf das von *Tahara*[1]) beschriebene Orthooxyacetophenon.

Es zeigte sich also, dass in dem Filtrat F das Diazoniumsalz des o-Aminoacetophenons $C_6H_4(CO,CH_3)N_2Cl$ enthalten war.

Einwirkung von Chlor auf Methylanthranil.

3 gr Methylanthranil wurden in 30 ccm conc. Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung trockenes Chlorgas eingeleitet, bis das Gewicht um 1,6 gr (entsprechend Cl_2 auf $C_6H_4\begin{cases} C-CH_3 \\ | \quad > O \\ N \end{cases}$) zugenommen hatte. Zuerst blieb die Lösung unverändert, nach ca. 3 Minuten fangen an weisse Krystallnadeln auszufallen und nach ca. 12 ', während welcher Zeit die Krystallausscheidung sich immer vermehrte, war die gewünschte Gewichtszunahme erreicht. Nach 5 Minuten Stehenlassen bei Zimmertemperatur, wurde auf Glaswolle abgesaugt und mit conc. Salzsäure nachgewaschen: *Krystalle K; Filtrat F.*

[1]) B. B. 25—1309 (1892).

Krystalle K: 3,1 gr weisse Nadeln vom F. P. 92-93° (sintern bei etwa 85 °) wurden aus siedendem Petroläther umkrystallisirt und liessen sich daraus 1,7 gr analysenreines Methylanthranildichlorid abscheiden. Dieses schmolz bei 101—101,5° und wurde mit dem früher erhaltenen identifiziert. Sowohl die Einzelpräparate als auch die Mischung zeigten den gleichen Schmelzpunkt.

Die letzten Petroläthermutterlaugen gaben beim Eindunsten öliges Produkt, welches mit Wasser verkocht wurde und resultierte neben dem schwarzen amorphen Körper [1]) Monochlormethylanthranil, welches mit den Wasserdämpfen überging.

Filtrat F schied auf Zusatz von 100 ccm Eiswasser schwach graue, etwas klebrige Flocken aus. Nach dem Filtrieren (Filtrat F_1) auf Thon getrocknet, wogen sie 0,3 gr. Sie liessen sich unschwer aus Petroläther krystallisieren und erwiesen sich als das später näher beschriebene Monochlormethylanthranil vom constanten Schmelzpunkt 97,5—98 ° (ein Grad vorher erweichend, Bad 85 °). Rein isoliert 0,25 gr. Bei direktem Vergleich mit dem aus Methylanthranildichlorid erhaltenen Produkte zeigte sich vollkommene Gleichheit, denn sowohl die Mischung beider, als auch die Einzelpräparate besassen denselben Schmelzpunkt.

Filtrat F wurde zunächst $^1/_4$ Stunde gekocht (nachdem die Säure mit NaOH neutralisiert worden war) und dann im Dampfstrome destilliert. Es kam zunächst ein Oeltropfen enthaltendes und nach Methylanthranil riechendes Destillat, später gingen weisse Krystalle über.

Es wurden so 4 Fraktionen gemacht, von denen die mittleren zwei nochmals fraktioniert destilliert wurden.

[1]) Siehe beim nächsten Versuch, pag. 79 Pulver P.

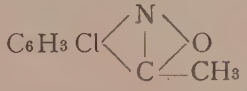
So gelang es, das Oel möglichst von dem festen Körper zu trennen und es erwies sich ersteres als unverändertes Methylanthranil, letzteres als Monochlormethylanthranil, welche Identifizierung leicht durch die Quecksilberchlorid-verbindungen möglich war.

Der *Destillationsrückstand* enthielt wieder jene grünschwarze amorphe Säure, die auch beim Erhitzen von Methylanthranildichlorid mit Wasser entsteht.

Einwirkung von Wasser auf Methylanthranildichlorid. [1])

3,45 gr Methylanthranildichlorid wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und langsam angewärmt. Die Flüssigkeit farbt sich zuerst violettblau, dann tiefblau und nimmt zugleich einen roten Schimmer an, genau als ob fein verteilter Indigo darin wäre. Beim weitern Erhitzen wird die Lösung violettgrau, schliesslich gelb, während die ursprünglich weissen Dichloridkrystalle zu schmutzig-grünen Tropfen schmelzen und im Kolbenhals sich ein Netzwerk weisser Nadeln absetzt. Nachdem die Flüssigkeit ins Sieden geraten und im ganzen 20′ lang erhitzt war, wurde im Wasserdampfstrom destilliert, bis nichts mehr überging. *Destillat D; Rückstand R.*

Destillat D enthielt 1,73 gr weisse Krystalle, welche sich als ganz reines Monochlormethylanthranil



erwiesen. Dieses krystallisiert aus erkaltendem Petroläther in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 97,5—98 ° (einen Grad vorher erweichend) schmelzen, leicht mit

[1]) Camps, A. d. Pharm. 240—437.

Wasserdampf flüchtig sind und letzterem einen stechenden und an Methylanthranil erinnernden Geruch erteilen. Sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ausser Petroläther, schon kalt leicht löslich, schwierig auch in kaltem, erheblich leichter in kochendem Wasser. Concentrierte Salzsäure löst sie, beim Verdünnen mit Wasser fallen sie unverändert aus.

Analyse:

0,2090 gr Substanz: 0,1801 gr Ag Cl
0,1005 gr Substanz: 7,7 ccm N (15,5°, 724 mm)

Berechnet für $C_8 H_6 Cl NO$:	Gefunden:
Cl = 21,19 %	Cl = 21,29 %
N = 8,35 %	N = 8,51 %

Erhitzt man Chlor-Methylanthranil im Glührörchen, so entstehen (genau wie bei Methylanthranil und anscheinend noch leichter), wenn die Tropfen der geschmolzenen Krystalle auf überhitztes Glas kommen, purpurrote Dämpfe und im obern Teil setzt sich ein blaues, wahrscheinlich aus Dichlorindigo bestehendes Sublimat ab. Es wurde versucht (analog wie bei Methylanthranil) Chlorindoxyl nachzuweisen, doch gelang dies nicht, vielleicht wandelt es sich zu rasch in Dichlorindigo um. Auf Zusatz von Lauge zum salzsauren Auszug trat keine Blaufärbung auf, sondern es fielen gelbe, krystallinische Flocken einer diazotierbaren Base aus. (Vermutlich ist dies Monochlor-o-Aminoacetophenon.)

Monochlormethylanthranil bildet mit $Hg Cl_2$ auch ein schön krystallisiertes Additionsprodukt.

Das Filtrat der 1,73 gr Chlormethylanthranil giebt an Aether 0,2 gr halböliger, dunkler Krystalle ab. Aus

diesen konnte durch Dampfdestillation noch etwas Monochlormethylanthranil gewonnen werden.

Rückstand R wurde abfiltriert (Pulver P; Filtrat F) und P nochmals mit frischem Wasser destilliert, worauf noch etwas Chlormethylanthranil überging, dann wieder filtriert und das Filtrat mit F vereinigt. Das dampfunflüchtige grünschwarze Pulver (0,95 gr) erwies sich nicht (wie Camps annahm) als Indigo, denn es löste sich bis auf einen unmerklichen Rückstand in schwach erwärmter, verdünnter Natronlauge mit schmutzig rotbrauner Farbe auf. Beim nachherigen Ansäuern fielen bräunlichgrüne amorphe Flocken aus, welche nicht krystallisiert erhalten werden konnten.

Filtrat F gab beim Eindampfen als Rückstand 0,17 gr einer braunen in Alkali löslichen Masse.

Ergebnis:

Aus 3,45 gr Methylanthranildichlorid wurden erhalten:
1,73 gr Monochlormethylanthranil,
1,12 gr amorphe Säuren.

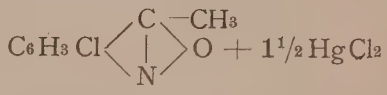
Darstellung von Chlormethylanthranil-Quecksilberchlorid.

Versetzt man eine concentrierte alkoholische Lösung von Chlormethylanthranil mit einer concentrierten alkoholischen Sublimatlösung, so scheiden sich sofort feine Nadeln ab und bald ist das Gefäss mit einem ganzen Brei davon erfüllt. Diese lassen sich aus Alkohol umkrystallisieren und sie erweisen sich als konstant schmelzend bei $183^1/_2{}^0$ (Bad 173^0). Bei längerem Liegen erniedrigt sich der Schmelzpunkt etwas.

Chlormethylanthranil-Quecksilberchlorid bildet feine, lange, seideglänzende, rein weisse Nadeln, und ist in

Alkohol heiss leicht, kalt schwer, in Ligroin heiss mässig schwer, kalt sehr schwer löslich.

Nach der Analyse besitzt es die Formel:



0,1992 gr Substanz gaben 0,1203 gr HgS —
0,2330 gr Substanz gaben 5 ccm N (13°—717 mm).

Für $C_8H_6NOCl + 1^1/_2 HgCl_2$ berechnet:	Gefunden:
Hg = 52,30 %	Hg = 51,95 %
N = 2,44 %	N = 2,37 %

II.

Zur Photochemie

der

Nitrobenzaldehyde.

Theoretischer Teil.

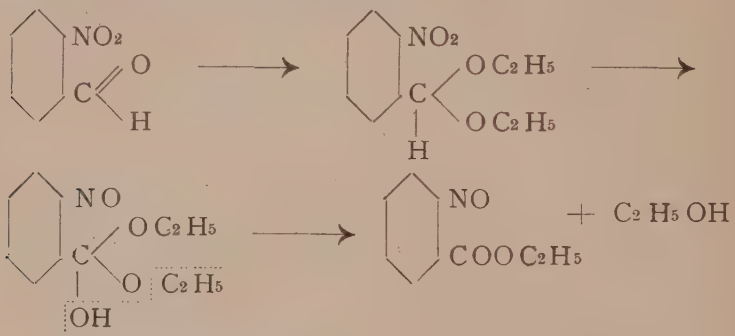
Wie oben erwähnt ist, wurden im Laufe der Arbeit Acetale vom o-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Als das o-Nitrobenzdiaethylacetal unbeachtet längere Zeit (3—4 Monate) am diffusen Licht stehen blieb, zeigte es sich, dass das anfangs schwach gelblich-grüne Oel intensiv grün gefärbt war und dass sich Krystalle darin abgeschieden hatten. Als es nun weiter der direkten Sonnenbelichtung unterworfen wurde, vermehrte sich die Krystallabscheidung bedeutend, so dass dieselben untersucht werden konnten. Sie erwiesen sich als der von *Ciamician* und *Silber* [1]) durch Belichtung von Orthonitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung erhaltene o-Nitrosobenzoësäureaethylester. Die genannten Forscher hatten nachgewiesen, dass sich o-Nitrobenzaldehyd gelöst in Benzol oder Aceton in o-Nitrosobenzoësäure umlagert.

Da sie fanden, dass o-Nitrosobenzoësäure beim Belichten in alkoholischer Lösung keinen o-Nitrosobenzoësäureester giebt, so erklärten sie seine Bildung beim Be-

[1]) B. B. 34, 2041 (1901).

lichten von alkoholischer Nitrobenzaldehydlösung durch die Annahme intermediärer Entstehung eines Alkoholats. Meine obige Beobachtung ist geeignet, die Entstehung von o-Nitrosobenzoësäureester nach Ciamician und Silber aufzuklären:

Der o-Nitrobenzaldehyd verwandelt sich in alkoholischer Lösung im Licht in das o-Nitrobenzaldehyddiaethylacetal, dieses lagert sich in den Diester des o-Nitrosobenzoësäurehydrats um, welches Alkohol abspaltet und den Ester der Nitrosobenzoësäure giebt.



Genau wie das Aethylacetal verhält sich auch das Methyl-, Propyl- und Isopropylacetal.

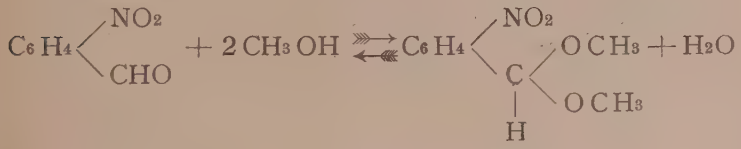
Orthonitrobenzaldehyddinormalpropylacetal und Orthonitrobenzaldehyddiisopropylacetal wurden nach der *Fischer-Giebe*'schen [1]) Methode dargestellt und dabei beobachtet, dass ersteres in ziemlich guter, letzteres dagegen in sehr schlechter Ausbeute entsteht. Aus dieser ungemein schweren Isoacetalbildung erklärt sich auch, dass Ciamician und Silber, als sie Orthonitrobenzaldehyd in isopropylalkoholischer Lösung belichteten, keinen Ester, sondern Nitrosobenzoësäure als solche bekamen. Jeden-

[1]) B. B. 30, 3054 (1897).

falls ist hier die Geschwindigkeit der Isomerisation des Nitrobenzaldehyds zu Nitrosobenzoësäure grösser als die der Acetalbildung.

Um zu beweisen, dass aus Alkohol und Aldehyd im Licht wirklich Acetal gebildet wird, wurde noch Paranitrobenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung belichtet und tatsächlich hatte sich eine kleine Menge Paranitrobenzaldehyd-dimethylacetal gebildet. Im Dunkeln konnte in einer methylalkoholischen Lösung weder durch langes Stehenlassen noch durch 65-stündiges Erhitzen Acetal gebildet werden.

Auffallend war, dass die Menge des im Licht entstehenden Acetals beim Paranitrobenzaldehyd so gering ist, während beim Orthonitrobenzaldehyd die, über das Acetal gebildeten, o-Nitrosobenzoësäureester in bedeutend grösserer Menge entstehen. Es war nun die Möglichkeit vorhanden, dass die Reaktion

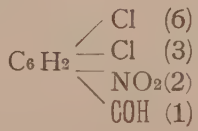


reversibel sei. Um dies zu konstatieren, wurde p-Nitrobenzaldehyddimethylacetal in gewöhnlichem Methylalkohol belichtet und es hatte sich tatsächlich eine geringe Menge Aldehyd zurückgebildet. Beim o-Nitrobenzaldehyd verläuft die Reaktion einseitig, da das entstandene Acetal durch Uebergang in den Nitrosoester dem System entzogen wird.

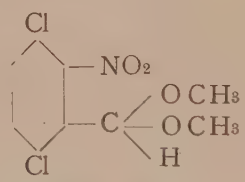
Als die Belichtung von methyl-alkoholischer o-Nitrobenzaldehydlösung nach Ciamician und Silber wiederholt wurde, war es auch hier möglich, das intermediär entstehende Orthonitrobenzaldehyddimethylacetal nachzuweisen und zu isolieren. Auch bei der Belichtung von

o-Nitrobenzaldehyd in normalpropylalkoholischer und äthylalkoholischer Lösung gelang es, neben dem entstehenden o-Nitrosobenzoesäureestern, auch die entsprechenden Acetale zu isolieren. Ciamician und Silber erwähnen, dass bei fortgesetzter Belichtung weitere Vorgänge stattfinden. Nun wurde zuerst bei der Belichtung von ortho-Nitrobenzaldehyd in Normalpropylalkohol und dann auch bei derjenigen in Methylalkohol und Aethylalkohol ziemlich beträchtliche Mengen einer oder mehrerer Säuren gefunden, deren Natur und Bildungsart noch nicht entschieden wurde.[1])

Interessant ist die Tatsache, dass, wenn man Parachlornitrobenzaldehyd



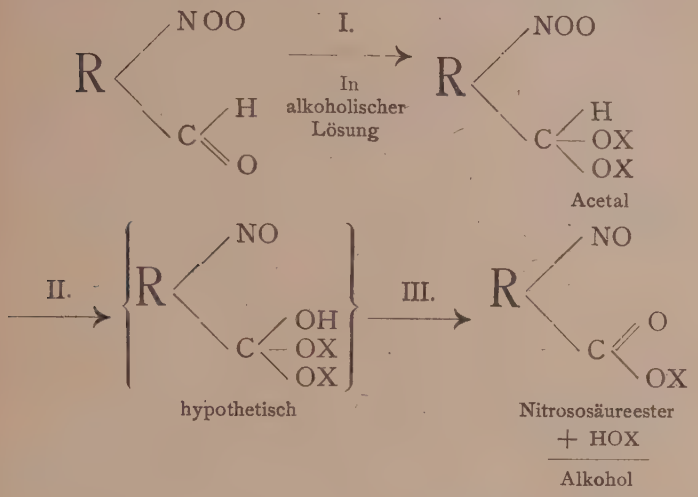
in methylalkoholischer Lösung belichtet, die Reaktion bei der Bildung des Acetals



stehen bleibt. Es konnte auch nicht die Spur eines gebildeten Nitrosokörpers nachgewiesen werden. Jedenfalls tritt hier, ähnlich wie bei der Esterifizierung von aromatischen Säuren, (welche die beiden Orthostellen besetzt haben) mit Alkoholen sterische Hemmung ein.

[1]) Die eine der entstehenden Säuren wurde als o-Azoxybenzoësäure erkannt. Scheinbar sind die Säuren ein Gemisch dieser mit o-Nitrosobenzoësäure.

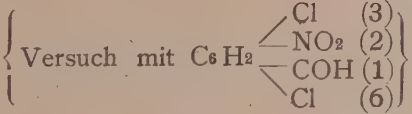
Nach den angestellten Versuchen ergibt sich folgendes Bild von der Photochemie der Nitrobenzaldehyde:



Die Phase I trat bei allen untersuchten Aldehyden ein. Sie wurde als reversibel erkannt. Bei Anwendung von Isopropylakohol und o-Nitrobenzaldehyd geht die Acetalisierung so schwer vor sich, dass rascher die Umlagerung

stattfindet.

Die Phase II. resp. III. tritt nur bei orthonitrierten Benzaldehyden ein und kann auch bei diesen durch sterische Hemmung verhindert werden.



Der Uebergang vom Acetal zu den Nitrososäureestern ist nur über den Diester des o-Nitrososäurehydrats möglich; derselbe konnte aber nicht isoliert werden, sondern er spaltet jedenfalls im Momente des Entstehens Alkohol ab.

Dieses intermediäre Auftreten eines Derivates einer Orthosäure ist von Bedeutung. Bei der Esterifizierung von Carbonsäuren mit Alkoholen nahm *Henry*[1]) an, dass der Alkohol sich zuerst addiert

$$R\text{-}C\begin{cases}=O\\-OH\end{cases} + HO\,C_2H_5 = R\text{-}C\begin{cases}-OC_2H_5\\-OH\\-OH\end{cases}$$

und dass dann unter Wasseraustritt der Ester entsteht. Die oben beschriebene Reaktion gibt dieser Ansicht eine wesentliche Stütze. *V. Meyer* und *Sudborough*[2]) fanden, dass aromatische Säuren, welche die beiden Orthostellen besetzt haben, nicht oder nur sehr schwer esterifizierbar sind. Die oben beschriebene sterische Hemmung zeigt, dass in solchen Fällen schon die Vorstufe der Esterbildung — das Orthosäurederivat — am Entstehen gehindert wird.

[1]) B. B. 10, 2041 (1877), vgl. auch Wegscheider, Monatshefte 16, 135 (1895).

[2]) B. B. 27, 510, 1580, 3146 (1894).

Experimenteller Teil.

Belichtung von o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal.

Lässt man o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal längere Zeit am diffusen Licht [1]) stehen, so färbt sich das anfangs ganz schwach gelblichgrüne Oel immer intensiver grün und es scheiden sich in demselben Krystalle ab.[2]) Diese schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol constant bei 120,2—121 ° (Bad 111 °, ein Grad vorher erweichend) zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit. Sie erwiesen sich identisch mit den von *Ciamician* und *Silber*[3]) durch Belichtung von o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung erhaltenen o-Nitrosobenzoësäureäthylester. Derselbe wurde nach der dort angegebenen Vorschrift bereitet und mit dem aus dem Acetal erhaltenen Produkt verglichen. Sowohl die Einzelpräparate, als auch die Mischung schmolzen im gleichen Bade genau gleich. Das aus dem Acetal erhaltene Produkt wurde analysiert:

[1]) In direktem Sonnenlicht ist das Oel schon nach ½ Stunde grün und nach wenigen Stunden haben sich weisse Krystalle des Esters abgeschieden.

[2]) Das Oel enthält dann Alkohol, der beim Erwärmen abdestilliert und mit der Jodoformreaktion nachgewiesen werden kann.

[3]) B. B. 34, 2041 (1901).

0,1224 gr gaben 8,8 ccm N bei 18° und 717 mm, das entspricht 7,81 % N.

Berechnet für $C_9H_9NO_3$ 7,82 % N.

Belichtung von o-Nitrobenzdimethylacetal.

Das nach *Fischer* und *Giebe*[1]) dargestellte, fast farblose Oel wurde dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und färbte sich zusehends grüner; nach ca. 3 Stunden hatten sich schon schöne Krystalle abgeschieden, die genau dasselbe Aussehen zeigten, wie jene, welche man erhält, wenn eine methylalkoholische Lösung von o-Nitrobenzaldedyd belichtet wird. Nach 1½tägiger Belichtung (wolkenlose Junitage) hatte sich die Krystallabscheidung bedeutend vermehrt und das Oel war bräunlich gefärbt. Es wurde von den Krystallen abgesaugt und neuerdings belichtet, wobei sich noch mehr des Esters abschied. Die farblosen stark glänzenden Krystalle schmolzen bei 148° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Sie wurden öfters aus siedendem Methylalkohol, in dem sie heiss ziemlich schwer, kalt äusserst schwer löslich sind, umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt bei 156,5—157,5° (½—1° vorher erweichend, Bad 145°) als constant erwies.[2])

Analyse:

0,1097 gr gaben 8,8 ccm N (19°, 725 mm).

Für $C_8H_7NO_3$ berechnet:	Gefunden:
N = 8,48 %	N = 8,76 %

[1]) B. B. 30, 3054 (1897).

[2]) Ciamician und Silber und auch neuerdings Alway und Walker, B. B. 36, 2312, geben 152—153° an. Auf oben genannten F. P. kommt man nur durch ziemlich oft wiederholtes Krystallisieren.

Der auf diese Art dargestellte o-Nitrosobenzoësäuremethylester wurde verglichen mit einem nach *Ciamician* und *Silber*[1]) erhaltenen Produkt und mit dem durch Oxydation mit Sulfomonopersäure aus Anthranilsäuremethylester erhaltenen Körper (siehe nächsten Versuch). Alle drei erwiesen sich als vollkommen identisch, denn sowohl die Einzelpräparate, als die Mischungen zeigten im gleichen Bad denselben F. P.

Oxydation von Anthranilsäuremethylester mit Sulfomonopersäure.

1,2 gr Anthranilsäuremethylester wurden in 25 ccm H_2O suspendiert nnd unter Eiskühlung 38 ccm neutrales Caro'sches Reagens (0,29 gr O entsprechend $2^1/_4$ At.) zugefügt, hierauf bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Die Suspension färbte sich gelblich, trübte sich und bald schieden sich Krystallflocken ab, das am Boden befindliche Oel ward immer zähflüssiger. Nach 30' war alles Oel erstarrt und der Geruch des Esters fast ganz verschwunden Es wurde abgesaugt (Filtrat F) und das gelbe Krystallpulver mit etwas salzsaurem Wasser nachgewaschen, so resultierten 0,95 gr gelber Krystalle, welche bei 152° schmutziggrün schmolzen. Sie wurden aus Methylalkohol und Benzol bis zur Constanz umkrystallisirt und es sind dann farblose, glänzende, derbe Prismen vom F. P. 156,5 — 157,5° (Bad 145°, etwa $^1/_2$—1° vorher erweichend).

Filtrat F gab beim Stehen 0,2 gr Krystalle, F. P. 152°, die mit obigen vereinigt wurde.

Die Analyse stimmt für o-Nitrosobenzoësäuremethylester.

[1]) B. B. 34, 2041.

0,1420 gr Subst. 11,7 ccm N (23 °, 719 mm).

Für $C_8H_7NO_3$ berechnet:	Gefunden:
8,48 % N	8,74 % N

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyddinormalpropylacetal.

In 50 gr käuflichem Normalpropylalkohol (Kahlbaum) wurde solange Salzsäuregas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 0,5 gr betrug. Darin wurden 10 gr ortho-Nitrobenzaldehyd aufgelöst und 20 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde mit 250 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Aetherrückstand bei 10 mm Druck destilliert. Zwischen 29—30 ° gieng Propylalkohol über, dann stieg die Temperatur auf 153—155 °. Das übergehende gelbe Oel erstarrte in der Vorlage: *Fraktion A.* Das von 156-167 ° übergehende bildete *Fraktion B* und der bei 168 ° siedende Anteil *Fraktion C.*

Fraktion A: 2,5 gr schwach gelbe Krystalle, die den typischen Geruch von o-Nitrobenzaldehyd zeigten; sie schmolzen bei 42—44 ° und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 43—44 °. Sie gaben auch das bei 99,5—100,5 ° schmelzende Oxim.

Fraktion B. 2,6 gr gelbes Oel gab beim Versetzen mit Aceton und NaOH Indigo. Der so nachgewiesene o-Nitrobenzaldehyd wurde daraus nach *Fischer* und *Giebe*[1]) entfernt. Man schüttelt das Oel mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (bereitet aus salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge) eine Viertelstunde lang, hierauf wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann mit Petroläther ausgeschüttelt: *Petroläther A.*

[1]) B. B. 30, 3054 (1897).

Die zurückbleibende gelbe alkalische Oximlösung wurde angesäuert und es fiel ein Krystallbrei aus. Abgesaugt resultierten 0,9 gr fast weisser Krystalle vom F. P. 99 °. Aus Benzol umkrystallisiert, blieb der Schmelzpunkt bei 99,5—100,5 ° constant; es ist also o-Nitrobenzaldoxim.

Petroläther A wurde abdestilliert und gab 1,55 gr schwach gelbes Oel, das keine Indigoreaktion gab, also das gesuchte Acetal vorstellt.

Fraktion C wog 6 gr und zeigte beim Versetzen mit Aceton und Natronlauge keine Indigobildung. Es ist reines Orthonitrobenzaldehyddinormalpropylacetal, ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das unter 10 mm Druck bei 168 ° siedet.

Analyse:

0,1645 gr Substanz: 0,3701 gr CO_2 — 0,1145 gr H_2O,
0,1160 gr » 6,1 ccm N (20,5 °, 718 mm)

Für $C_{13}H_{19}NO_4$ berechnet:	Gefunden:
C = 61,66 %	C = 61,39 %
H = 7,51 %	H = 7,73 %
N = 5,53 %	N = 5,65 %

Ergebnis:

Aus 10 gr Orthonitrobenzaldehyd in 1 % normalpropylalkoholischer HCl wurden bei 20-tägigem Stehen erhalten:

7,5 gr Acetal,
3,3 gr unveränderter Aldehyd.

Belichtung von o-Nitrobenzdinormalpropylacetal.

Das schwach gelbe Oel färbte sich im direkten Sonnenlichte rasch grün und nach einiger Zeit hatten

sich reichlich Krystalle abgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Sie schmolzen bei 89—91 ° zu einer schmutzig-grünen Flüssigkeit. Durch Umkrystallisieren aus heissem Benzol und dann aus heissem Methylalkohol wurden sie zur Konstanz gebracht.

Orthonitrosobenzoësäure-n-propylester bildet farblose glänzende, kurze Prismen, welche bei 95 ° (Bad 85 °) mit smaragdgrüner Farbe schmelzen. Kochendes Benzol löst ihn leicht, kaltes ziemlich schwer, heisser Methylalkohol ziemlich leicht, kalter schwer.

Analyse:

0,1079 gr Subst. 7,5 ccm N (20,5 °, 726 mm) N = 7,56 %
für $C_{10}H_{11}NO_3$ ber. N = 7,25 %

Darstellung von Orthonitrobenzaldehyddiisopropylacetal.

In 20 gr käuflichem Isopropylalkohol (Kahlbaum) wurden 0,2 gr Salzsäure eingeleitet und darin 4 gr Orthonitrobenzaldehyd gelöst. Nach 24-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur, schied sich beim Verdünnen mit 100 ccm Wasser ein Oel ab, welches von der wässrigen Schicht *S* abgetrennt wurde. Dieses Oel erstarrte teilweise über Nacht. Nach 8-tägigem Stehen im Eisschrank hatten sich 2,2 gr Krystalle abgeschieden, welche von dem Oel durch Absaugen getrennt wurden. (Oel *A*.) Die Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt 43—44 ° als unveränderter o-Nitrobenzaldehyd, sie gaben auch das bei 99,5—100,5 ° schmelzende Oxim. Das Oel A gab bei der Trennung mit Hydroxylaminlösung[1]) 0,2 gr Orthonitrobenzaldoxim und 0,3 gr eines schwach gelblichen Oels, dieses gab keine Indigoreaction und da es

[1]) Siehe pag. 92.

sich am Sonnenlicht grün färbte, dürfte es ohne Zweifel das gesuchte Acetal sein,

Die wässrige Schicht S wurde mit Aether ausgezogen und dieser sowie der mit in Lösung gegangene Isopropylalkohol auf dem Wasserbade verjagt. Der verbleibende Rückstand wog 1,3 gr. Es waren schwach gelbe, ölfreie Krystalle, die sich als unveränderter Orthonitrobenzaldehyd erwiesen.

Ergebnis:

Aus 4 gr ortho-Nitrobenzaldehyd in 20 ccm 1% isopropylalkoholischer HCl bei 24-tägigem Stehen: 3,65 gr unveränderter Nitroaldehyd, 0,3 gr Acetal.

Belichtung von o-Nitrobenzaldehyddiisopropylacetal.

Am direkten Sonnenlicht färbte sich das Oel grünlich und die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 110—112°. Aus kochendem Benzol unter Zusatz von Petroläther zur erkaltenden Lösung wurde zur Konstanz umkrystallisiert. Orthonitrosobenzoësäure-i-propylester krystallisiert in weissen, bei 117—117,5° (Bad 108°, beginnendes Erweichen bei 115°) mit grüner Farbe schmelzenden, dicken Nadeln. Methylalkohol löst kochend leicht, kalt ziemlich schwer, Benzol heiss leicht, kalt mässig leicht.

Acetalisierung von Paranitrobenzaldehyd im Licht.

10 gr Paranitrobenzaldehyd in 50 gr reinstem käuflichem Methylalkohol wurden während 22 Tagen belichtet. Der Aldehyd ging zuerst in Lösung, nach 6 bis 7 Tagen hatten sich feine rotgelbe Nadeln ausgeschieden. Da ihre Menge sich nicht merklich vermehrte, wurden sie nach 10 Tagen abfiltriert, die Mutterlauge weiter

belichtet. Diese glänzenden Nadeln schmolzen bei 200°. Sie waren in Methylalkohol kalt sehr schwer löslich, leichter beim Erwärmen. Sie schienen schwach saurer Natur zu sein, denn wenn man die rote alkoholische Lösung in Natronlauge giesst, bleibt diese anfänglich rot und klar, später trübt sie sich etwas.

Nach insgesamt 22 Tagen, während welcher Zeit sich nichts mehr abgeschieden hatte, wurde die Hauptmenge Methylalkohol abdestilliert, dann krystallisierte unveränderter Aldehyd aus. (F. P. 106°.) Die Mutterlaugen wurden verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein mit Oel durchsetzter fester Rückstand. Dieser und der zuerst auskrystallisierte Aldehyd wogen zusammen 9,6 gr.

Nach dem Verstreichen auf Thon resultierten 7,7 gr an trockenen Krystallen, die bei 105° schmolzen. (Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 106° konstant.) Der Thon mehreremale mit Aether ausgezogen, gab an diesen 1,7 gr eines gelben Oeles ab. Dieses wurde mit wässriger Hydroxylaminlösung geschüttelt, dann mit NaOH alkalisiert und mit Petroläther ausgezogen. Es resultierten so 0,9 gr reines para-Nitrobenzaldehyddimethylacetal [1]), welches im Eisschrank erstarrte und dann in einem auf 14° vorgewärmten Bade bei 24,5—25,5° schmolz.

Analyse:

0,1732 gr Substanz gaben 0,3485 gr CO_2 — 0,0917 gr H_2O
0,1083 gr Substanz gaben 7,2 ccm N (22°, 724 mm)

Berechnet für $C_9H_{11}NO_4$:	Gefunden:
C = 54,78%	C = 54,87%
H = 5,58%	H = 5,88%
N = 7,11%	N = 7,15%

[1]) Fischer und Giebe B. B. 30—3058 (1897).

Das Acetal, mit verdünnter H_2SO_4 gekocht, so gingen weisse Nadeln von para-Nitrobenzaldehyd über.

Derselbe Ansatz wurde gleich lange Zeit im Dunkeln stehen gelassen. Es hatte sich nach dieser Zeit auch keine Spur Acetal gebildet; beim Verdunsten des Methylalkohols blieben ganz trockene Krystalle zurück, die beim Verreiben auf Thon nichts abgaben und bei 106° konstant schmolzen. Der so wiedergewonnene para-Nitrobenzaldehyd wurde mit 50 gr desselben Methylalkohols 65 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit resultierte beim Verdunsten des Methylalkohols abermals vollkommen reiner, unveränderter Aldehyd. Es war keine nachweisbare Menge von Paranitrobenzdimethylacetal entstanden.

Belichtung von Paranitrobenzaldehyddimethylacetal.

Das Paranitrobenzaldehyddimethylacetal wurde nach *Fischer* und *Giebe*[1]) dargestellt, jedoch zweimal mit wässriger Hydroxylaminlösung geschüttelt, um ganz sicher zu sein, dass absolut kein Aldehyd mehr vorhanden war.

13,38 gr von diesem Acetal in 100 ccm käuflichem, nicht über Kalk destillierten Methylalkohol wurden während 30 Tagen in einem Erlenmeyerkolben belichtet (A). Derselbe Ansatz (B) blieb gleiche Zeit im Dunkeln stehen. Nach genannter Zeit war A rotgelb gefärbt, während B noch die anfängliche hellgelbe Farbe zeigte. Bei A und B wurde nun je die Hälfte des Methylalkohols abdestilliert und dann über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich aber in keiner Lösung Krystalle abgeschieden, so wurde denn aller Methylalkohol verjagt und die zurückgebliebenen Oele je mit derselben

[1]) B. B. 30. 3057 (1897).

Menge Hydroxylaminlösung ½ Stunde geschüttelt. Während sich diese bei A gelb färbte, blieb sie bei B vollkommen farblos. Dann wurde bei beiden Proben eine gleiche Menge Alkali zugesetzt und mit Petroläther ausgeschüttelt. *Petroläther A; Petroläther B.*

Die alkalischwässrige, gelbe hinterbleibende Lösung von A wurde angesäuert und es entstand eine Trübung, dabei verschwand die gelbe Färbung. Es wurde ausgeäthert und der Aether hinterliess 0,8 gr gelbe Krystalle, die bei 122° schmolzen. Durch Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 128,5—129° und dieser blieb auch in Mischung mit einem Typ von Paranitrobenzaldoxim gleich. Die wässrigalkalische Lösung von B gab nach dem Ansäuern nichts an Aether ab.

Petroläther A hinterliess 12,4 gr eines gelben Oels, das in einer Kältemischung erstarrte und dann bei 23 bis 25° schmolz, also unverändertes Paranitrobenzaldehyddimethylacetal ist.

Petroläther B hinterliess 13,1 gr gelbes Oel, das ebenfalls in der Kälte erstarrte und dann bei 23—25° schmolz.

Ergebnis:

Aus 13,38 gr Paranitrobenzaldehyddimethylacetal erhalten:

A. (im Licht)	12,4 gr	unverändertes Acetal
	0,72 gr	zurückgebildeter Paranitrobenzaldehyd
B. (im Dunkeln)	13,1 gr	unverändertes Acetal.

Belichtung von ortho-Nitrobenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung.

7 gr Orthonitrobenzaldehyd in 70 ccm Methylalkohol gelöst, wurden in einem Erlenmeyerkolben während 25 Tagen (davon ca. 11 Sonnentage im August) belichtet. Die Lösung färbte sich anfänglich grün, dann schieden sich Krystalle von o-Nitrosobenzoësäuremethylester ab, während die Flüssigkeit gelbbraun wurde. Nach genannter Zeit ward von den Krystallen abfiltriert. *Krystalle K; Filtrat F.*

Krystalle K (3,5 gr) schmolzen bei 152° mit grüner Farbe; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der F. P. auf 155—156°, sie bestanden also aus fast reinem o-Nitrosobenzoësäuremethylester.

Filtrat F wurde eingedampft und der Rest des Methylalkohols verdunsten gelassen. Als Rückstand blieben mit ziemlich viel Oel A gemengte Krystalle. Dieses wurde abgesaugt und die zurückbleibenden schwach gelben Krystalle noch auf Thon verstrichen (Krystalle K_1). Das in den Thon gedrungene Oel wurde mit Aether ausgezogen und mit dem Oel A vereinigt. Mit Aceton und NaOH versetzt, gab es deutliche Indigobildung. Um eventuell vorhandenes Acetal zu reinigen von dem beigemengten Aldehyd wurde es durch Schütteln mit wässriger Hydroxylaminlösung nach der oft beschriebenen Methode in 1,91 gr unveränderten Aldehyd (aus dem Oxim umgerechnet) und 0,7 gr o-Nitrobenzdimethylacetal getrennt. Die Identificierung des Acetals gelang durch Reaktionen und Analyse. Es gab mit Aceton und NaOH keine Indigoreaktion. Mit verdünnter Schwefel-

säure gekocht gingen Oeltropfen über, die im Destillat erstarrten und bei 43—44° schmolzen. Das Destillat gab auch die Indigoreaktion auf o-Nitrobenzaldehyd.

Analyse:

0,1222 gr Substanz gab 8,1 ccm N bei 724 mm und 18°

Für $C_9H_{11}NO_4$ berechnet:	Gefunden:
7,10% N	7,27% N

Krystalle K$_1$ sinterten bei 150°, färbten sich dann dunkler und schmolzen erst gegen 200° unter Zersetzung. Sie wurden mit normaler Natronlauge angerieben und dann abgesaugt. *Krystalle K*$_2$; *Filtrat F*$_1$.

Krystalle K$_2$ 0,2 gr schmolzen jetzt bei 152—153°, nach Krystallisation aus Methylalkohol bei 155° mit schön grüner Farbe und sie erwiesen sich somit als o-Nitrosobenzoësäuremethylester.

Filtrat F$_1$ gab beim Ansäuern eine schön krystallinische Fällung, welche abfiltriert wurde (Filtrat F$_2$). Die erhaltenen schwach gelben Krystalle schmolzen bei 220° unter vorhergehender Schwärzung und Aufschäumen. Sie wogen 0,4 gr und lösten sich in Eisessig, sowie in Alkohol beim Erwärmen mit deutlich grüner Farbe. Aus der heissen alkoholischen Lösung schieden sich bei längerem Stehenlassen schöne Krystalle aus, deren Aufschäumungspunkt bei 238° lag. Der Schmelzpunkt konnte bis 239° heraufgebracht werden und die dann erhaltenen schwach gelben Nadeln lösten sich nur mit ganz schwach grüner Farbe in Alkohol. Die Säure gab das für o-Azoxybenzoësäure typische Phenylhydrazinsalz[1]) und in Mischung mit einem Typ von o-Azoxybenzoë-

[1]) B. B. 36. 375 (1903).

säure (F. P. 250°) lag der F. P. bei 246°. Es dürfte also auch hier mit Nitrosobenzoësäure (?) verunreinigte o-Azoxybenzoësäure vorliegen.

Filtrat F_2 gab fast nichts an Aether ab.

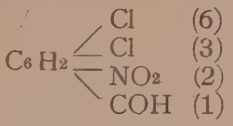
Ergebnis:

Aus 7 gr Orthonitrobenzaldehyd:

3,7 gr o-Nitrosobenzoësäuremethylester
1,91 gr unveränderter Orthonitrobenzaldehyd
0,7 gr o-Nitrobenzaldehyddimethylacetal
0,4 gr Säuren.

Belichtung von Paradichlororthonitrobenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung. [1])

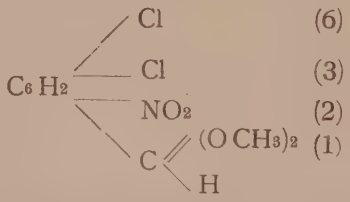
7 gr reinster Paradichlororthonitrobenzaldehyd



gelöst in 70 ccm Methylalkohol, wurden in einem Erlenmeyerkolben während 25 Tagen (davon ca. 11 Sonnentage im August) belichtet. Die Lösung färbte sich bald braun, doch schied sich nichts ab. Nach oben genannter Zeit wurde der Alkohol verdunsten gelassen und der Rückstand, der ganz wenig klebrig war, auf Thon verstrichen. Die schwach rotgelben Krystalle (der Thon wurde mit Aether extrahiert: Aether A) schmolzen zwischen 50—70°. Sie wurden mit Petroläther aufgekocht und nach dem Erkalten der Petroläther abfiltriert und verdunsten gelassen. Diese Operation wurde einigemale mit dem Rückstand wiederholt, bis die ungelöst

[1]) Die hier angegebenen Temperaturen sind mit einem gewöhnlichen Thermometer gemessen.

bleibenden Krystalle bei 135 ° schmolzen und anscheinend nur mehr Dichlornitrobenzaldehyd in Lösung ging. Die vereinigten Petrolätherauszüge setzten beim Verdunsten anfänglich an der Wandung einen ganz schwachen fein krystallinischen Beschlag ab (wahrscheinlich unveränderter Aldehyd). dann aber kamen aus der Lösung grosse, farblose lamellar geschichtete Säulen heraus. Als aller Petroläther verdunstet war, wurden die Rückstände zusammengekratzt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 55—57 °. Sie wurden möglichst fein gepulvert und $^1/_2$ Stunde mit wässeriger Hydroxylaminlösung geschüttelt; nach dem Alkalisieren und Absaugen resultierten fast farblose Krystalle (1,5 gr), welche bei 60—61 ° schmolzen. Aus Petroläther umkrystallisiert, erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 62 ° (1) und blieb constant. Die so erhaltenen schönen, weissen Krystallnadeln gaben keine Indigoreaktion. Nach dem Ueberkochen mit verd. H_2SO_4 kamen im Destillat weisse Nadeln von Paradichlornitrobenzaldehyd (F. P. 137 °) und es gab dieses eine sehr schöne Indigoreaktion. Aus alledem geht hervor, dass hier das Paradichlororthonitrobenzaldehyddimethylacetal



vorliegt, das schon von *Fischer* und *Giebe* [1]) dargestellt worden ist.

[1]) Der corrigierte F. P. ist von Fischer und Giebe zu 62—63 ° angegeben. B. B. **31**—547 (1898).

Analyse:

0,1117 gr Substanz gaben 5,2 ccm N (723 mm, 21 °).

berechnet für $C_9H_9NO_4Cl_2$:	Gefunden:
N = 5,29 %	N = 5,3 %

Die mit Petroläther ausgezogenen Krystalle schmolzen bei 133 ° und wogen 5,4 gr. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der F. P. auf 137 ° und blieb da constant. Rein isoliert 5,15 gr Paradichlornitrobenzaldehyd. Während den ganzen Operationen wurde keine grüne Lösung beobachtet, auch zeigte keine Substanz im geschmolzenen Zustande eine Grünfärbung, so dass hier sicher kein Nitrosokörper entstanden war.

Aether A mit dem der Thon extrahiert worden war, gab als Rückstand 0,2 gr rotgelbe Masse, aus der mit Petroläther noch etwas von dem Acetal F. P. 59-60° zu isolieren war.

Ergebnis:

Aus 7 gr Paradichlororthonitrobenzaldehyd wurden erhalten:

5,15 gr unveränderter Aldehyd.

1,5 gr Paradichlornitrobenzaldehyddimethylacetal.

Belichtung von o-Nitrobenzaldehyd in Aethylalkohol.

Es wurde hier nur nach dem intermediär entstehenden Acetal gefahndet. Dasselbe wurde in genau derselben Weise isoliert, wie bei der Belichtung in Methylalkohol beschrieben ist.

Es konnte rein isoliert werden und sowohl durch die Reaktionen als die Analyse als o-Nitrobenzaldhcyddiäthylacetal identifiziert werden:

0,1221 gr Substanz gab 7,2 ccm N (717 mm, 18 °)

Für $C_{11}H_{15}NO_4$ berechnet:	Gefunden:
6,22 % N	6,40 % N

Die bei der Belichtung entstehenden anderen Körper konnten nicht mehr näher untersucht werden.

Belichtung von o-Nitrobenzaldehyd in normalpropylalkoholischer Lösung.[1])

20 gr Orthonitrobenzaldehyd in 200 ccm normalen Propylalkohol (Kahlbaum) wurden während 24 Tagen belichtet. Beim nachherigen Eindunsten der braun gefärbten Lösung blieb ein mit Oel durchsetzter, krystallinischer Rückstand. Derselbe wurde in zwei Teilen aufgearbeitet.

I. Hälfte: Der Rückstand wurde auf Thon gestrichen und der Thon dann mit Aether ausgezogen (Aether A), während die verbleibenden Krystalle mit verdünnter (*n*) NaOH einige Minuten verrieben und dann abgesaugt wurden. *Krystalle K; Filtrat F.*

Krystalle K 3,5 gr waren rein weiss und schmolzen bei 92 ° mit grüner Farbe durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Benzol konstant bei 95 °. Es ist dies o-Nitrosobenzoësäurepropylester, was auch die Analyse bewies:

0,1640 gr Substanz gab 0,3722 gr CO_2 und 0,0871 gr H_2O
0,1566 gr Substanz gab 0,3572 gr CO_2 und 0,0837 gr H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:

	C = 62,17 %	H = 5,69 %
Gefunden:	C = 61,98 %	H = 5,89 %
	62,20 %	5,93 %

[1]) Die Temperaturen sind mit uncorrigiertem Thermometer gemessen.

Filtrat F wurde fraktioniert mit verdünnter HCl gefällt. Zuerst fielen rotbraune, schmierige Partien, dann hellere, krystallinische K_1 und noch weiter K_2, K_3 (Saures Filtrat F_2).

*K*1 waren schwach gelbe Krystalle von F. P. 230° und wogen 1 gr. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig (schwach-grüne Lösung) stieg der F. P. rasch auf 238°, dann sehr langsam bis 243—245°.[1]) Es sind dann schwach gelbliche, fast farblose, glänzende Nadeln.

Sie wurden analysiert:
0,1101 gr Substanz gab 0,2362 gr CO_2 und 0,0363 gr H_2O
0,0878 gr Substanz gab 7,9 ccm N (725 mm 21,5°)
also 58,51% C, 3,66% H, 9,72% N.

Da die Analyse auf o-Azoxybenzoësäure stimmte ($C_{14}H_{10}N_2O_5$ verlangt 58,74% C; 3,49% H; 9,78% N), wurde versucht, die Substanz mit einem Typ der bei 250° schmolz, zu identifizieren. Die Mischung der beiden Körper schmolz dann in der Mitte, nämlich bei 247°. Es wurde von der Substanz das Phenylhydrazinsalz[2]) dargestellt. Sowohl das charakteristische Aussehen (Papierfilz) als auch der Schmelzpunkt 160° (dieser auch in Mischung mit Typ) war gleich mit einem aus reiner o-Azoxybenzoësäure hergestellten Präparat. Es dürfte also die analysierte Substanz zweifellos o-Azoxybenzoësäure sein, die durch geringe Mengen einer schwer zu entfernenden Säure (Nitrosobenzoësäure?) verunreinigt ist, welche den Schmelzpunkt herunterdrückt.

[1]) Unter F. P. ist der Aufschäumungspunkt verstanden, denn der eigentliche Schmelzpunkt ist wegen der vorhergehenden Schwärzung nicht zu sehen.

[2]) B. B. 36 375 (1903).

K_2 und K_3 waren hellgelbe Krystalle, welche sich bei 218—220° (vorhergehende Schwärzung) unter Aufschäumen zersetzten. Sie lösten sich in Alkohol und Eisessig mit intensiv grüner Farbe. Zu ihrer Identifizierung reichte leider die Zeit nicht mehr aus.

Filtrat F_2 gab beim Ausäthern eine braunrote Schmiere daraus war weder durch fraktioniertes Fällen, noch durch Anreiben mit Lösungsmitteln etwas krystallinisches zu gewinnen. Auch die beim Ansäuern zuerst ausgefallenen schmierigen Partien widerstanden jedem Krystallisationsversuch.

Aether A, mit dem der Thon extrahiert wurde, gab als Rückstand ein rotbraunes Oel A, das die Indigoreaktion zeigte und daher mit dem Oel O (von der Aufarbeitung des zweiten Teils) vereinigt wurde.

II. Hälfte: Diese wurde mehreremale mit Benzol ausgekocht, worin die Säuren unlöslich sind. *Benzolauszug B.*

Die zurückbleibenden, gelbroten Krystalle lösten sich vollkommen in verdünnter Natronlauge. Sie wogen 2,7 gr und schmolzen unter Zersetzung bei 220°. Durch Umkrystallisieren stieg der F. P. bis 242° und die erhaltenen Nadeln sind nur noch ganz schwach gelblich gefärbt. Auch sie lösten sich in Alkohol und Eisessig mit grüner Farbe, welche jedoch mit steigendem Schmelzpunkt immer abnahm. Aus dem reinsten Produkt wurde das Phenylhydrazinsalz gemacht, welches sich identisch mit einem aus o-Azoxybenzoësäure erhaltenen erwies. In Mischung mit o-Azoxybenzoësäure (vom F. P. 250°) lag der Schmelzpunkt bei 246°. Es handelt sich also auch hier um nicht ganz reine o-Azoxybenzoësäure.

Die aus den Mutterlaugen zu erhaltendën Krystalle schmolzen bei 215—220 ° und konnten nicht mehr näher untersucht werden.

Der *Benzolauszug B* hinterliess beim Abdestillieren des Benzols rotbraune Krystalle, die mit viel Oel gemengt waren. Durch Absaugen und Aufstreichen auf Thon (nachherige Aetherextraktion) wurde in *Krystalle K* und *Oel O* getrennt.

Krystalle K (3,4 gr) waren gelb und schmolzen bei 92—93 ° mit grüner Farbe. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnten sie leicht gereinigt werden und erwiesen sich als o-Nitrosobenzoësäurenormalpropylester.

Das *Oel O* wurde mit dem Oel A (von der ersten Hälfte) vereinigt (Gesamtgewicht 5,7 gr).

Durch Schütteln mit Hydroxylaminlösung liess es sich in der schon oft beschriebenen Weise in 2,1 gr o-Nitrobenzdinormalpropylacetal (erkennbar an der Grünfärbung im Licht, dann daran, dass es sich beim Ueberkochen mit verd. H_2SO_4 in Alkohol und o-Nitrobenzaldehyd spaltete) und 3,4 gr o-Nitrobenzaldehyd trennen.

Von dem Acetal wurde noch eine N-Bestimmung gemacht.

0,1125 gr Subst. gab 5,9 ccm N bei 22 ° und 723 mm.

Für $C_{13}H_{19}NO_4$ berechnet:	Gefunden:
5,53 % N	5,63 % N

Ergebnis:

Aus 20 gr o-Nitrobenzaldehyd:

6,9 gr o-Nitrosobenzoësäurenormalpropylester.

5,2 gr Säuren.

2,1 gr o-Nitrobenzdinormalpropylacetal.

3,4 gr o-Nitrobenzaldehyd.

Inhaltsverzeichnis.

I. Ueber Anthranil und Methylanthranil.

Seite

Theoretischer Teil . . . . . 9—27

Experimenteller Teil 29

Darstellung von o-Hydroxylaminobenzaldoxim durch Reduktion von o-Nitrobenzaldoxim in ätherischer Lösung 29

Verhalten von o-Hydroxylaminobenzaldoxim gegen Luft und Wasser 31

Bildung von Azidobenzaldoxim aus o-Hydroxylaminobenzaldoxim, Hydroxylamin und Luft 32

Molekulargewichtsbestimmung von Benzoylanthranil 34

Molekulargewichtsbestimmung nach Methode Lehner 35

Vergleichende Beobachtung des Verhaltens von Anthranil und Benzoylanthranil gegenüber verd. Alkohol 36

Vergleichende Beobachtung des Verhaltens von Anthranil und Acetanthranil gegenüber Wasser 37

Benzoylierung von Anthranilsäure 38

Benzoylierung von Anthranil 40

Verhalten von Benzoylanthranil gegen Wasserdampf 44

Darstellung von Orthonitrobenzdiaethylacetal . . . 45

Reduktion von Orthonitrobenzdiaethylacetal mit Zinkstaub 46

Herstellung von amalgamiertem Aluminium 47

Reduktion von Orthonitrobenzdimethylacetal 48

Darstellung von o-Azoxybenzaldehyddiäthylacetal . . 49

Darstellung von o-Azoxybenzaldehyddiäthylacetal . . 51

Reduktion von Orthonitrobenzaldehyd 51

Reduktion von Paradichlornitrobenzaldehyd 53

Reduktion von Orthonitrobenzaldehyd mit methylalkoholischem Natron 53

Seite
Reduktion von o-Nitrobenzoësäure mit methylalkoholischem Natron 55
Reduktion von o-Nitroacetophenon mit Zink und Salmiak 56
Darstellung von Metaazoxyacetophenon aus m-Hydroxylaminoacetophenon 61
Umlagerung von Methylanthranil in Indoxyl . . . 63
Reduktion von Orthonitroacetophenon 64
Oxydation von o-Aminoacetophenon mit Caro'schem Reagens 67
Reduktion von Nitroacetophenon mit Zinn und Eisessig 69
Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf Methylanthranil 72
Einwirkung von Chlor auf Methylanthranil 75
Einwirkung von Wasser auf Methylanthranildichlorid 77
Darstellung von Chlormethylanthranil-Quecksilberchlorid 79

II. Zur Photochemie der Nitrobenzaldehyde.

Seite
Theoretischer Teil 83
Experimenteller Teil 89
Belichtung von o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal . . 89
Belichtung von o-Nitrobenzdimethylacetal 90
Oxydation von Anthranilsäuremethylester mit Sulfomonopersäure 91
Darstellung von o-Nitrobenzaldehyddinormalpropylacetal 92
Belichtung von o-Nitrobenzdinormalpropylacetal . . 93
Darstellung von Orthonitrobenzaldehyddiisopropylacetal 94
Belichtung von o-Nitrobenzaldehyddiisopropylacetal . 95
Acetylisierung von Paranitrobenzaldehyd im Licht . 95
Belichtung von Paranitrobenzaldehyddimethylacetal . 97
Belichtung von ortho-Nitrobenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung 99
Belichtung von Paradichlororthonitrobenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung. 101
Belichtung von o-Nitrobenzaldehyd in Aethylalkohol 103
Belichtung von o-Nitrobenzaldehyd in normalpropylalkoholischer Lösung 104

Errata.

Seite 13, letztes Alinea, 3. Zeile: „entsteht“, statt entstand.
„ 18, Schluss der zweiten Formel: $C_6H_4 + \mathbf{2}\,C_6H_4$, statt $+ C_6H_4$.
„ 21, Fussnote 2: B. B. 3, 885, statt 825.
„ 29, Zeile 6 von unten: „Aetherlösung“, statt Aether.
„ 31, „ 7 „ „ „Er“, statt Es.
„ 33, Fussnote 2: a. s. O. 1334, statt 1330.
„ 37, Zeile 10 von oben: vom F. P. 81 °, statt 80 °.
„ 38, Fussnote: B. B. 15, 3078, statt 3077.
„ 43, Zeile 14 von oben: 177 °, statt 177—178 °.
„ 51, Titelzeile: „Darstellung von o-Azoxybenzaldehyddimethylacetal“, statt .... dehyddiäthylacetal.
„ 53, Zeile 3 von unten: „Später fielen gelbbraune Krystalle aus, welche ....“, statt Krystalle, welche ....
„ 55, Fussnote: B. B. 17, 1904, statt 1903.
„ 60, Zeile 8 von oben: „Es“, statt Er.
„ 62, Analyse, Gefunden: C = 67,77, statt 67.70.
„ 69, Zeile 2 von oben: „Rückstand ab“, statt Rückstand an diesen ab.
„ 71, Fussnote 1: „Gevekoht“, statt Gevekotet.
„ 72, Zeile 17 von oben: „Durch Ausziehen“, statt Anziehen.
„ 84, Fussnote: B. B. 30, 3057, statt 3054.
„ 90, „ 1: B. B. 30, 3057, statt 3054.
„ 90, „ 2, Zeile 2: 153 °, statt 152—153 °.
„ 91, Zeile 15 von oben: „Die Flüssigkeit“, statt Die Suspension.
„ 92, Fussnote: B. B. 30, 3057, statt 3054.
„ 94, Zeile 10 von oben: „kalt schwer“, statt kalter schwer.
„ 96, Fussnote: B. B. 30, 3057, statt 3058.
„ 97, Anfang: „Das Acetal, ... gekocht, gibt weisse Nadeln von para-Nitrobenzaldehyd“, statt „so gingen“ „über“.
„ 100, Zeile 14 von oben: „und erwiesen sich“, statt und sie erwiesen sich.
„ 102, Zeile 1 von oben: 133 °, statt 135 °.